

カキ渋の熟成過程における糖,有機酸および2, 3の特性の変化

今井敬潤・塩崎修志・津田智美*・中尾義則・尾形凡生・堀内昭作

大阪府立大学農学部 599-8531 堺市学園町1-1

Changes in Sugar, Organic Acid Contents and Characteristics of Kaki-shibu during Fermentation

Kyojun Imai, Shuji Shiozaki, Tomomi Tsuda, Yoshinori Nakao, Tsuneo Ogata and Shosaku Horiuchi

College of Agriculture, Osaka Prefecture University, Gakuen-cho, Sakai, Osaka 599-8531

Summary

Kaki-shibu is a fermented product made from the juice of immature Japanese persimmon fruit ; it has been traditionally used for painting and dyeing in Japan. Recently, it has attracted much interest as a deproteinizer during the brewing of sake. The properties of the kaki-shibu extracted from 'Tamura' and 'Tennou' persimmon and changes in the course of fermentation were studied, focusing largely on the non-tannic components.

The soluble tannin content in the extract from immature fruit of 'Tennou' was 1.3 times higher than that of 'Tamura'; the colloidal titration value and Baume degree were also higher 6 months after preparation. In both cultivars, the fructose content in the kaki-shibu, 3 days after the preparation, was higher than that of glucose. Sucrose was barely detected in the extracts of both cultivars. Sugars decreased rapidly during fermentation and disappeared 8 and 15 days after preparation of kaki-shibu from 'Tennou' and 'Tamura', respectively. Glycerin was detected in the 'Tennou' extract only 8 days after the preparation, but that from 'Tamura' persisted for 6 months after its preparation. Fermentation, which is an essential aging process for kaki-shibu, proceeded most actively from 3 to 29 days after the juice was extracted in both cultivars. The involatile acids, succinic and lactic, and the volatile acids, acetic, butyric and propionic, were formed during organic acid fermentation. Succinic and lactic acid contents rose rapidly for 3 days, whereas acetic acid increased for 15 to 29 days after the juice were extracted in both cultivars. Butyric acid was detected only in 'Tennou' 8 to 15 days after the samples were prepared. The total acid content, 6 months after the samples were prepared was 1.4 times higher in 'Tamura' than it was in 'Tennou'.

These results indicate that kaki-shibu extracted from 'Tennou' contains an abundance of tannins, whereas that from 'Tamura' had greater organic acid content.

Key Words: fermentation, Japanese persimmon, kaki-shibu, organic acid, soluble tannin, sugar.

緒言

わが国ではカキ渋は遺跡発掘に伴う成果(四柳, 1991)や中世・近世の歴史資料の研究結果や民俗学的調査結果(今井, 1990; 1995)にみられるように, 古来, 日本人の生活の中で, 漁網の染色, 渋紙, 漆器の下地塗りへの利用など様々な用途に利用されてきた。

現在, カキ渋は清酒製造における清澄剤として使用されているものの, 古くからの用途にはほとんど利用されていない。しかし, 松尾・伊藤(1977)により, カキタンニンの化学構造が明らかにされたことを契機に, カキ渋

を原料としたカキタンニンの新たな有効利用の研究が相次いでなされている。その例として, ウランの吸着・回収(坂口, 1996), 紫外線誘導突然変異の抑制作用(松尾ら, 1991)の医薬品開発への応用などがあげられる。すでに, 化粧品(瀧澤ら, 1992)や食品への添加物としては実用化されている。また, 近年, 化学物質による環境汚染の問題化に伴う天然物質利用指向の中で, カキ渋の塗料や染料としての伝統的利用法が見直されつつある。これらの利用法はカキ渋が容易に不溶性の強靱な皮膜を形成し, 防水・防腐効果をもたらすことによっている。この皮膜形成については, カキ渋の熟成過程で生じた有機酸が重要な役割を果たしていることが示されている(右田, 1950; 西村, 1903)。このことは, カキ渋の特性評価を行う上で, 有機酸含量についても明らかにしておく必要性

2000年1月13日 受付. 2000年7月5日 受理.

*現在: 農林水産省果樹試験場育種部

を示唆している。さらに、カキ渋は熟成に発酵を伴うことから、この過程において成分変化が生じているものとみられる。しかしながら、これに関わる報告は少なく(田村, 1979; 吉田ら, 1985), 詳細な検討は行われていない。

一方、カキ渋の特性は原料の違いにより左右されることは経験的に言われているが、実際のカキ渋製造においては、複数の品種を混合して原料とする場合が多く、原料品種とカキ渋の特性との関係については明らかにされていない。

そこで、本研究では、現在、わが国唯一のカキ渋生産地である京都府南山城地方でカキ渋原料として用いられている代表品種である渋ガキ‘天王’と‘田村’を用い、各々から調製したカキ渋の熟成過程における糖、有機酸および可溶性タンニン含量を始めとするカキ渋の特性の変化について調査した。

材料および方法

実験材料には、‘田村’と‘天王’の未熟果を用いた。‘田村’は岐阜県西濃地方原産とされる長形で中果の完全渋ガキで、連年豊産性の品種である(広島県果樹試験場, 1979)。「天王」はほぼ円形の小果で、古くからのカキ渋生産地として有名な京都府南山城地方に分布し、カキ渋原料として利用の歴史は長い(果樹園芸大辞典編集委員会, 1972)。

実験に供した‘田村’は岐阜県揖斐川町、‘天王’は京都府和束町の篤農家の栽培園より、それぞれ、1998年8月26日に25 kg、9月8日に20 kgを採取した。果実は採取後、直ちに大阪府立大学(大阪府堺市)まで運び、カキ渋の製造に用いた。それぞれから約500gの果実をとり、糖および可溶性タンニンの分析に供するため、ナイフを使って細かく切断した後、直ちに液体窒素で凍結し、分析時まで-30℃で保存した。

1. カキ渋の製造

‘田村’および‘天王’の果実は、採取後6時間から8時間の間に破碎した。破碎は、ヘタを除去した果実を切り刻み、石臼に入れ、杵で搗くことにより行った。‘田村’および‘天王’の破碎した果実をそれぞれ、7.0 kgと5.3 kgをポリエチレン容器に入れ、破碎果実のすべてが浸るように重量の65%の蒸留水を加え、よく攪拌し、フタをした後28℃の水槽に浸した。2日後に、木綿布を用いて手で絞り、果実かすを除いた。搾汁液(カキ渋)をそれぞれガラス容器(8liter)に入れ保存した。ガラス容器は、破碎、加水後8日まで、28℃の水槽につけ一定温度に保ち、その後は室温下に置いた。カキ渋の調製は各々の品種につき3反復行った。カキ渋の分析、測定は3反復し、平均値を求めた。カキ渋の試料採取は、破碎し加水した日を調製後0日として、カキ渋の発酵がほぼ完了するとみなされる6か月後までの間(稲見, 1985; 小泉, 1989; 右田, 1950), 調製後3, 8, 15, 29, 91, 177日(‘天王’のみ),

181日(‘田村’のみ)の計6回行った。糖および有機酸分析用の試料は分析時まで-30℃で保存した。なお、‘田村’では調製後39日に3反復のうち2反復、‘天王’では26日に3反復のうち1反復において強い粘りを確認した。これはカキ渋製造の過程でみられることがあるジェリー化の前兆であり、放置すると完全にジェリー化してしまうため、‘田村’は調製後41日、‘天王’は29日のサンプリング直後に、両品種とも、3反復全てについて、カキ渋をアルミ鍋に移し、コンロ上で95℃で15分間加熱(火入れ)した。火入れ後、試料をもとのガラス容器に戻し貯蔵した。火入れは、現在、カキ渋の熟成期間の途中と出荷前に、殺菌を目的として行われている(吉田ら, 1985)が、以前はジェリー化を回避するためにも行われた。火入れの時、焦げ付くのを防ぐため、カキ渋液量の35%の蒸留水を加えた。加水後のデータは、希釈前のカキ渋液当量に換算した。

2. 可溶性タンニンの分析

果実中の可溶性タンニンの分析はTaira (1996)の方法に準じて行った。ヘタ部を除去し、切り刻んだ数個の果実の果肉片5gに80%メタノール25 mlを加え、乳鉢で磨砕し、遠心分離(4,000×g, 5 min)後の上澄み液を採取した。沈殿物に80%メタノール20 mlを加え、再び遠心分離した。これを2回繰り返して、得られた上澄み液を最初の上澄み液とあわせ、蒸留水を加え100 mlに定容した。これを30倍に希釈し、Folin-Denis法(Swain・Hills, 1959)により可溶性タンニン含量を測定した。熟成カキ渋中の可溶性タンニン含量は、カキ渋を遠心分離(4,000×g, 5 min)して、上澄み液を1,500倍に希釈し、Folin-Denis法を改変した秋山ら(1969)の方法に従って測定した。

3. コロイド滴定値、ボーメ度の測定およびカキ渋のpH

カキ渋は清酒の主要な清澄剤として利用されていることから、カキ渋中のカキタンニンをコロイドとして測定するコロイド滴定値とカキ渋液の比重を示すボーメ度の基準値が醸造用清澄剤成分規格で設定されている(国税庁所定分析法注解編集委員会, 1993)。本実験は、清澄剤用カキ渋の品質の検討を目的として行ったものではないが、2品種のカキ渋の特性を評価し、比較するために、コロイド滴定値とボーメ度を測定した。コロイド滴定値の測定には、目名・布川(1971)の方法を用いた。ボーメ度は国税庁所定分析法(国税庁所定分析法注解編集委員会, 1993)に従い、ボーメ比重計で測定した。

4. 糖の分析

果実については、切り刻み磨砕した試料10gを80%熱エタノールで抽出し、このろ液を水相まで減圧濃縮した。これにクロロホルムを混和して、脂質およびクロロフィル等を除いた。その水相をDowex 50およびDowex 1の2つのイオン交換樹脂カラム(φ5.5 mm×40 mm)に通

し、中性画分を得た。カキ渋も同様の方法で精製し、中性画分を得た。これらを減圧乾固した後、蒸留水で溶解し、孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過後、HPLCで分析した(河内, 1985)。カラムは、 $\text{NH}_2\text{P}-50$ ($\phi 4.6 \times 250 \text{ mm}$, Asahipack)を用い、カラム温度は 30°C とし、溶離液は 75% アセトニトリル(流速, $0.8 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$)とした。検出は示差屈折計(RID-6A, 島津製作所)で行った。なお、Brix 値は各サンプルを遠心分離($4,000 \times \text{g}$, 5 min)後、屈折糖度計(ATAGO-N1)で測定した。各種の糖の同定は HPLC において、サンプルの保持時間を標準品の保持時間と比較することにより行った。

5. 有機酸の分析

試料液の調製は吉田ら(1985)の方法に準じ、カキ渋を遠心分離($4,000 \times \text{g}$, 5 min)後、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過し、20倍に希釈した溶液の $100 \mu\text{l}$ を HPLC で分析した。分析は HPLC 有機酸分析システム(検出器, UV445nm; カラム, Shodex Ionpack c-811; カラム温度, 60°C ; 移動相, 3.0 mM HClO_4 ; 流速, $1.0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; 反応液, $0.2 \text{ mM BTB} + 15 \text{ mM Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)を用いた。各種の有機酸の同定は HPLC において、サンプルの保持時間を標準品の保持時間と比較することにより行った。

結 果

1. 未熟果実の可溶性タンニン含量およびカキ渋中の可溶性タンニン含量、コロイド滴定値、ボーメ度および pH

‘天王’の未熟果実中の可溶性タンニン含量は‘田村’の約 1.3 倍であった(第 1 表)。調製後 3 日および 15 日における‘天王’のカキ渋中の可溶性タンニン含量は、ともに、‘田村’の 1.3 倍であった。

調製後 6 か月の‘天王’のコロイド滴定値は、‘田村’の 1.4 倍の値を示した。‘天王’のボーメ度は熟成期間中、常

に‘田村’より高い値を示した。また、‘田村’、‘天王’ともに、ボーメ度は調製後 3 日から 15 日にかけて急減した。pH は両品種とも、調製後 0 日から 15 日にかけて急激に低下した。調製後 3 日以降の pH は‘田村’が‘天王’より常に低い値を示した。

2. 糖含量の変化

Brix 値は、両品種ともに、調製後 0 日から 8 日にかけて急激な減少が認められた(第 2 表)。

未熟果実中では、‘田村’、‘天王’ともにフルクトース、グルコース、スクロースが含まれていた(第 2 表)。3 種の糖の総含量は、‘田村’では $59.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ FW}$ 、‘天王’では $37.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ FW}$ で‘田村’の方が高い値を示した。未熟果実中では両品種ともにフルクトース含量が最も低かったが、カキ渋中では調製後 3 日で、‘田村’、‘天王’ともにフルクトースが最も高い値を示し、スクロースは認められなかった。‘田村’、‘天王’ともにフルクトースとグルコースは調製後 3 日から 8 日にかけて急減し、‘天王’では 8 日以降、‘田村’では 15 日以降全く認められなくなった。

これらの成分の他に、両品種において、グリセリンが HPLC により確認された。グリセリンは‘田村’では調製後 8 日から 6 か月まで認められたが、‘天王’では 8 日のみ認められた。

3. 有機酸含量の変化

本実験では、クエン酸、リンゴ酸ならびに熟成過程で生じた有機酸としてコハク酸、乳酸、酢酸、酪酸、プロピオン酸が HPLC により確認された。

調製後 0 日の‘田村’のクエン酸含量は、‘天王’の 4.7 倍 ($0.6 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) で、‘天王’のリンゴ酸含量は‘田村’の 3.0 倍 ($2.0 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) であり、6 か月では、両品種ともにクエン酸含量は 0 日と同程度であったが、リンゴ酸は全く認められなかった(データ省略)。

不揮発性の有機酸であるコハク酸と乳酸は、‘田村’、‘天王’ともにカキ渋調製後 3 日で認められた(第 1 図)。コハ

Table 1. Changes in pH, soluble tannin contents, colloidal titration value and baume degree of kaki-shibu solution during fermentation.

Days after preparation	Tamura				Tennou			
	pH	Soluble tannin ($\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$)	Colloidal titration value	Baume degree($^\circ$)	pH	Soluble tannin ($\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$)	Colloidal titration value	Baume degree($^\circ$)
Immature fruits ²	—	30.0 ± 1.4^y	—	—	—	40.4 ± 0.7	—	—
0 ^x	5.8 ± 0.0	—	—	—	5.8 ± 0.0	—	—	—
3	4.3 ± 0.0	22.7 ± 0.6	—	4.2 ± 0.1	5.0 ± 0.0	28.6 ± 0.5	—	4.7 ± 0.1
15	3.8 ± 0.0	19.5 ± 0.8	—	2.2 ± 0.1	4.6 ± 0.1	24.7 ± 0.3	—	3.0 ± 0.0
177	—	—	—	—	4.0 ± 0.1	24.2 ± 3.7	73.1 ± 3.0	3.4 ± 0.2
181	3.3 ± 0.0	13.8 ± 1.4	52.9 ± 1.1	2.9 ± 0.1	—	—	—	—

² Immature fruits ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ FW}$).

^y Mean \pm SE.

^x Kaki-shibu solution immediately after preparation.

Table 2. Changes in sugar contents of kaki-shibu solution during fermentation.

Days after preparation	Tamura					Tennou				
	Brix°	Fructose	Glucose	Sucrose	Glycerine	Brix°	Fructose	Glucose	Sucrose	Glycerine
	(mg · ml ⁻¹)									
Immature fruits ^z	—	7.6 ± 0.7 ^y	25.9 ± 0.9	26.0 ± 3.2	0	—	7.6 ± 0.7	20.7 ± 0.7	9.2 ± 1.2	0
0 ^x	11.0 ± 0.0	—	—	—	—	11.1 ± 0.1	—	—	—	—
3	9.3 ± 0.0	38.8 ± 0.6	28.3 ± 0.3	0	0	9.4 ± 0.0	22.8 ± 0.5	18.1 ± 1.3	0	0
8	7.4 ± 0.0	3.4 ± 1.3	5.2 ± 0.4	0	2.7 ± 0.1	8.2 ± 0.0	0	0	0	1.3 ± 0.2
15	7.0 ± 0.0	0	0	0.1 ± 0.1	2.4 ± 0.2	8.1 ± 0.1	0	0	0	0
29	7.0 ± 0.0	0	0	0	1.7 ± 0.2	7.9 ^w	0	0	0	0
91	8.6 ± 0.0	0	0	0	0.9 ± 0.4	10.4 ± 0.0	0	0	0	0
177	—	—	—	—	—	9.8 ± 0.1 ^v	0	0	0	0
181	8.3 ± 0.1	0	0	0	1.5 ± 0.6	—	—	—	—	—

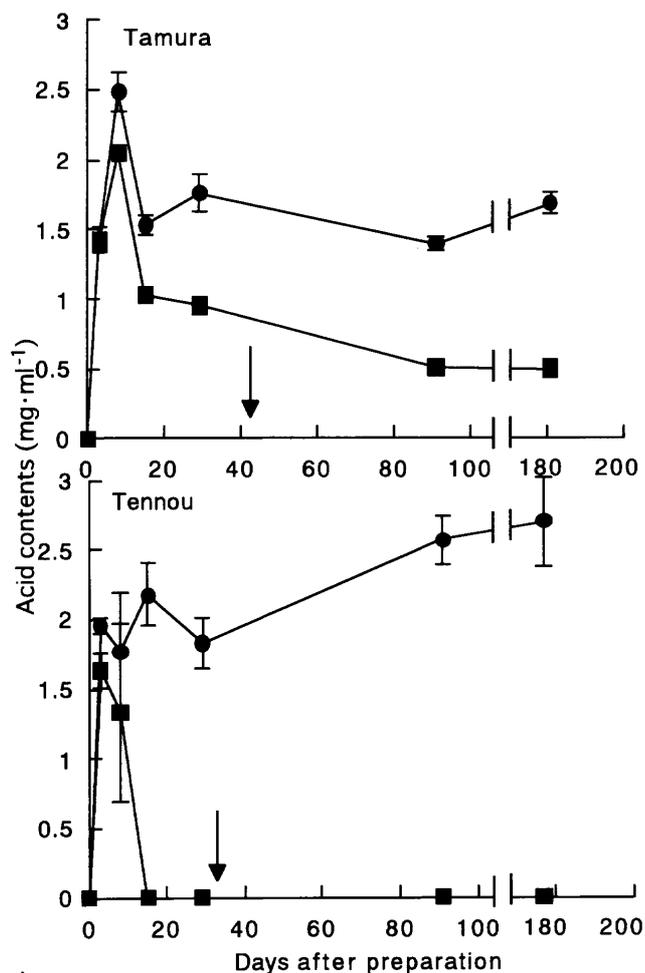
^z Immature fruits (mg · g⁻¹ FW).^y Mean ± SE.^x Kaki-shibu solution immediately after preparation.^w n = 1, ^v n = 2.

Fig. 1. Fluctuations in succinic acid (●) and lactic acid (■) contents of kaki-shibu during fermentation. The arrows show the date of heat treatment.

ク酸含量は、'田村'では調製後8日に最大になり、15日には減少し、その後はほぼ一定の値で推移した。'天王'では、調製後3日以降は漸増し、6か月のその含量は'田村'

の約1.5倍と高い値を示した。乳酸含量は、'田村'では調製後8日に最大値を示したが、15日には急減し、その後低い値で推移した。一方、'天王'においては、カキ渋調製後3日に最大値を示したが、15日にはほぼ0に近い値となり、その後も増加することはなかった。

揮発性の有機酸である酢酸、酪酸、プロピオン酸は、いずれも調製後0日には全く認められなかったが、熟成が進行する過程で確認された(第2図)。酢酸は、'田村'では3日、'天王'では8日に確認され、その後両品種ともに91日にかけて増加し、とくに、15日から29日で顕著な増加が認められた。91日以降は、'田村'の酢酸はわずかに増加したが、'天王'ではほぼ一定の値で推移した。調製後6か月の'田村'の酢酸含量は'天王'の約2倍であった。酪酸は、'天王'では調製後8日に現れ、15日まで急激に増加したが、その後は一定の値で推移した。'田村'では熟成期間中全く認められなかった。プロピオン酸は、'田村'、'天王'ともに調製後15日に現れ、29日には最大になったが、その後'田村'では全く認められなくなり、'天王'では低い値で推移した。

考 察

カキ渋の製造法には、原料ガキ破碎後に直ちに搾汁する無加水法と、原料ガキ破碎後に加水して、一定期間放置した後に搾汁する加水法の2種類がある(伊藤, 1977)。現在のカキ渋の用途は清澄剤が主で、濃度の高いカキ渋が必要とされるため、無加水法が用いられている。清澄剤用のカキ渋は、安定した清澄効果を得るため、1~2年間貯蔵した古渋(中林, 1968)が用いられているが、従来の塗料・染料用のカキ渋の場合は6か月(稲見, 1985; 小泉, 1989; 右田 1950)が貯蔵の目安とされている。本研究で

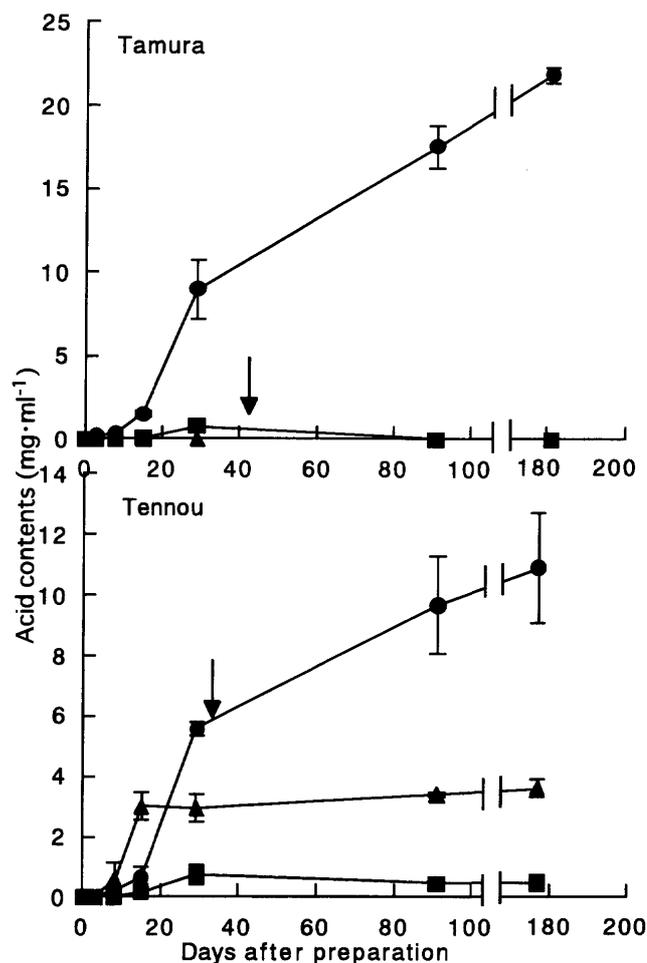


Fig. 2. Fluctuations in acetic acid (●), propionic acid (■) and butyric acid (▲) contents of kaki-shibu during fermentation. The arrows show the date of heat treatment.

は、伝統的利用法において優れた力を発揮してきたカキ渋の特性を明らかにするために、古来、一般的に行われてきた加水法を用い、できるだけ従来法に準じてカキ渋の製造を行った。加水法においては、加水量、加水後搾汁までの期間および温度がカキ渋の品質を左右する重要な条件とされている。本実験で用いたカキ渋の製造条件は、全国各地の民俗学的調査(今井, 1990; 坂本, 1998)および近世農書(飯沼, 1978; 丸山・大井, 1981)を始めとする近世史料をもとに導き出したものである。

伊藤(1962)は主な渋ガキ品種の中から、'葉隠'、'平核無'、'横野'、'四ツ溝'、'愛宕'、'舎谷'、'会津身不知'および'田村'の成熟果実中の可溶性タンニン含量を定量し、これらの中では、'田村'の含量が最も高かったと報告している。本研究の結果から、'天王'のタンニン含量は'田村'より高く、'天王'はカキ渋用の良質な原料であることがわかった。また、未熟果実と同様に、'天王'のカキ渋中の可溶性タンニン含量は調製後3日、15日において、'田村'の1.3倍であった。調製後6か月の可溶性タンニン含量は、'天王'では15日までは減少傾向を示すが、その後は一定の値で推移し、'田村'では全期間を通じて減少した。

中林(1968)は、カキ渋が熟成中にジェリー化して不溶性になる場合があり、これはカキタンニンの特質であると報告している。本実験においても、熟成期間中に、'田村'、'天王'ともにジェリー化症状が認められたが、タンニン含量の減少に関与することを示唆するような顕著な差異は両品種間に認められなかった。調製後6か月のコロイド滴定値も可溶性タンニン含量を反映し、'天王'は'田村'より高かった。'天王'を原料としたカキ渋の可溶性タンニン含量、コロイド滴定値ならびにポーメ度はいずれも'田村'を上回った。これはカキ渋原料品種として'天王'の優位性を示すものである。なお、ポーメ度はカキ渋中の糖分の影響で実際よりも高い値を示す(中林, 1968)とされる。'天王'、'田村'ともにポーメ度が低下する調整後15日は、3日に存在していた糖がまったく認められなくなった時期と一致することからも、糖濃度の低下が影響しているものと推察される。

'天王'と'鶴ノ子'を主原料とした無加水法で得たカキ渋の熟成過程における化学成分の変化についての報告(田村, 1979)では、還元糖は破碎、搾汁後0日で8.2%であったが、6日までに急減し、10日以降ではほとんど認められなくなったと述べている。これは、本研究において、フルクトース、グルコース、スクロースのいずれも、'田村'、'天王'において、それぞれ、調製後15日、8日で認められなくなったこととほぼ一致している。さらに、本実験では、'田村'、'天王'ともに、調製後3日から9日の間に、カキ渋の液面に泡が認められ、7日前後で泡立ちが目立ち、Brix値も急減し、3日以降で活発な発酵が行われていたことが推察できる。また、グリセリンは未熟果実中には認められず、微生物によるグリセリン発酵の過程で生成したものと考えられる。

有機酸については、両品種ともに、調製後0日でクエン酸とリンゴ酸が確認された(データ省略)。調製後3日以降の熟成過程では、この2つに加え、コハク酸が確認された。吉田ら(1985)は'天王'を原料として1か月間熟成させたカキ渋中の有機酸を調査し、熟成過程で生成した有機酸として、乳酸、酢酸、酪酸、プロピオン酸の存在を報告しているが、本実験では、調製後3日以降の熟成過程で、新たにコハク酸を確認した。本実験において確認されたコハク酸、乳酸ならびに揮発性の有機酸である酢酸、酪酸、プロピオン酸は、いずれも調製後0日には全く認められないことから、それぞれの発酵過程で生成したものと考えられる。熟成過程に生じた5種の有機酸の顕著な変化は調整後3日から29日の間で見られ、熟成過程における主要な発酵は3日から29日の間に行われたと考えられる。熟成期間を通して、プロピオン酸含量は、'田村'と'天王'では大きな差異は認められなかったが、酪酸は'天王'だけに認められ、'田村'の酢酸含量は'天王'の約2倍であることが確認された。'田村'では揮発性有機酸のほとんど全てが酢酸であった。カキ渋特有の臭気はこれ

らの揮発性有機酸によるもので有機酸の80%を占めるとされる(秋山ら, 1969)が, 本実験の6か月における有機酸中に揮発性有機酸の占める割合は, '天王'で83.6%, '田村'では88.0%で, '田村'の方が揮発性有機酸の占める割合が多かった。また, 熟成過程で生じた5種の有機酸の6か月の総含量は, '田村'では $24.1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, '天王'では $17.7 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ で'田村'の方が多かった。これは, 発酵の基質となるフルクトース, グルコース, スクロースの未熟果実中の総含量が, '天王'より'田村'で多かったことが一つの要因と考えられる。右田(1950)は, カキ渋を塗料として用いたとき, 熟成過程に生じた酸が皮膜形成に重要な役割を果たすとし, カキ渋中の酸はカキ渋が防水・防腐効果を発揮する上で重要な役割を担っていることを示している。このことから, 有機酸含量の高いカキ渋液が得られた'田村'は, 塗料などの従来のカキ渋の利用において優位性を持つと推察される。

本実験では, ジェリー化回避のために火入れを行った。酢酸以外の有機酸含量は火入れ前後で大きな差は認められなかったが, 酢酸だけは両品種とも, 火入れ後も増加した。これは, 火入れによりカキ渋液中の発酵にかかわる微生物はほぼ死滅したと考えられるが, 火入れ後はもとのガラス容器に戻し貯蔵したこと, 火入れ後から6か月までのpHは, '田村', '天王', それぞれ, 3.3, 4.0で, 酢酸菌が優占的に生育繁殖し易い条件下にあり(宮地, 1967; 文部省, 1997), 火入れ後も酢酸発酵が活発に行われたことによるものと推察される。

ジェリー化はカキ渋を生産, 利用する上で障害となるが, これに関わる報告は少なく(福嶋ら, 1992; 岩本ら, 1997), 原因は十分に明らかにされていない。本実験ではジェリー化の発現に一定の傾向は認められなかったが, 岩本ら(1997)は低分子化合物を除去し, 糖および酸を含まないカキ渋において, ジェリー化が著しく遅延したと報告している。今後, ジェリー化の原因を明らかにする上で, カキ渋中の低分子化合物である糖および有機酸との関係を検討することの必要性があると考えられる。

従来, 良質なカキ渋は一定期間熟成させることが必須とされてきた。本実験では, 現在, カキ渋原料の代表的品種である'天王'と'田村'のそれぞれを原料としたカキ渋の熟成期間中における糖, 有機酸および可溶性タンニン含量などの諸特性とその変化について明らかにすることができた。'天王'は, タンニン含量の高いカキ渋を得るのに適する品種であること, 一方, '田村'を原料とした場合は有機酸含量の多いカキ渋が得られることが明らかとなった。現在のカキ渋業界において用いられている代表的な2品種を供試した本実験の結果は, 今後, カキ渋の多面的利用を推し進めていく上で求められるカキ渋の総合的な品質特性についての基礎的な資料のひとつになると考えられる。

摘 要

近年, 様々な有効性が注目され, 新たな産業的利用法が探索・開発されているカキ渋の熟成中の発酵過程における成分変化を, 特に非タンニン成分に注目して調査した。

未熟果実における'天王'の可溶性タンニン含量は'田村'の1.3倍であった。調製後6か月のコロイド滴定値およびボーメ度についても, '天王'は'田村'より高い値を示した。

熟成カキ渋中の糖含量は調製後3日では, '田村', '天王'ともに, フルクトースがグルコースより多く, スクロースは認められなかった。その後, 両者ともに調製後8日にかけて糖含量は急減し, '天王'は8日, '田村'は15日で全く認められなくなった。グリセリンは, '田村', '天王'ともに, 調製後8日で確認できた。その後, '天王'ではグリセリンは認められなくなったが, '田村'では調製後6か月まで確認された。

カキ渋の熟成において必須である発酵が最も盛んに行われた期間は, 調製後3日から29日の間であった。その発酵生産物である熟成カキ渋中の有機酸として, 果実中に存在しない揮発性有機酸であるコハク酸, 乳酸および揮発性有機酸である酢酸, 酪酸, プロピオン酸を確認した。'田村', '天王'ともに, 調製後0日から3日にコハク酸・乳酸が, 15日から29日には酢酸が急激に増加した。'天王'だけに認められた酪酸の急増期は調製後8日から15日であった。これらの5種類の有機酸は, それぞれの有機酸発酵の過程で生成されたものと考えられ, 調製後6か月における総含量は, '田村'は'天王'の1.4倍であった。

代表的なカキ渋の原料とされている'天王'と'田村'の違いとして, '天王'から得られたカキ渋はタンニン含量が高く, '田村'からは有機酸含量が高い特性を持つカキ渋が得られることが明らかとなった。

謝 辞 本実験の遂行にあたり, 大阪府立大学農学部発酵制御化学研究室の阪本龍司助手には, 適切なお言葉を戴きました。厚くお礼を申し上げます。

引用文献

- 秋山裕一・内山幸二・小出 巖・姫野国夫・野田芳之. 1969. 清酒清澄剤用カキ渋の品質について. 日本醸造協会雑誌. 64: 889-893.
- 福嶋忠昭・村山秀樹・八尾晃一. 1992. '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. 山形農林学会報. 49: 13-17.
- 広島県果樹試験場. 1979. 昭和53年度種苗特性分類調査報告書(カキ). p.361.
- 飯沼二郎校注. 1978. 広益国産考. 日本農書全集14. p.200-206. 農山漁村文化協会. 東京.
- 今井敬潤. 1990. 柿の民俗誌. 現代創造社. 大阪.

- 今井敬潤. 1995. 民具と柿渋. 民具研究. 109: 1-10.
- 稲見聖子. 1985. 赤山渋の生産. 埼玉県立民俗文化センター研究紀要第2号: 97-126.
- 伊藤三郎. 1962. カキタンニンの化学的研究. 園芸試報. B. 1: 1-16.
- 伊藤三郎. 1972. カキ渋. カキ. p.1010-1011. 佐藤公一・森英男・松井修・北島博・千葉勉編著. 果樹園芸大辞典. 養賢堂. 東京.
- 伊藤三郎. 1977. カキ渋の話. 日本醸造協会雑誌. 72: 702-706.
- 岩本将稔・岩本克哉・岩本亀太郎. 1997. 柿渋の有効利用に関する研究. (第2報)膜分離システムを用いた柿タンニンの分離・精製について. 日本醸造学会要旨. 平9: 22.
- 河内宏. 1985. 代謝成分の抽出と分画. p.317-319. 北條良夫・石塚潤爾編. 最新作物生理実験法. 農業技術協会. 東京.
- 小泉武夫. 1989. 日本各地に伝承された発酵. p.192-195. 発酵. 中央公論社. 東京.
- 国税庁所定分析法注解編集委員会. 1993. 清澄剤. p.235-248. 第4回改正国税庁所定分析法注解. 日本醸造協会. 東京.
- 丸山幸太郎・大井隆男 校注. 1981. 家訓全書. 日本農書全集 24. p.346-350. 農山漁村文化協会. 東京.
- 松尾友明・伊藤三郎. 1977. 化学と生物. 15: 732-736.
- 松尾友明・木下誠・伊藤三郎・下位香代子・岡田義秀・富田勲. 1991. カキシブ及びそのタンニン分解産物による *Escherichia coli* B/r の紫外線誘導突然変異の抑制作用. 園学雑. 60: 429-435.
- 目名英一・布川弥太郎. 1971. 清酒清澄剤用柿渋に関する研究. 日本醸造協会雑誌. 66: 620-623.
- 右田正男. 1950. 柿渋の技術. 農産製造. 4: 32-35.
- 宮地憲二. 1967. 応用菌学(上巻). p.67, 258, 260-262. 岩波書店. 東京.
- 文部省. 1997. 高等学校用応用微生物. p.68-75. 実教出版株式会社. 東京.
- 中林敏郎. 1968. 柿渋の化学. 日本醸造協会雑誌. 63: 1149-1154.
- 西村寅三. 1903. 粕酢醸造論. p.86-93. 丸善. 東京.
- 布川弥太郎. 1975. 清酒のオリ下げと柿しぶ. 日本醸造協会雑誌. 70: 98-102.
- 坂口孝司. 1996. ウランの生体濃縮. p.162-175. 九州大学出版会. 福岡.
- 坂本正夫. 1998. 柿渋利用の技術と民俗. 土佐民俗. 69: 1-9.
- Swain, T. and W. E.Hills. 1959. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. The quantitative analysis of phenolic constituents. J. Sci. Food Agr. 10: 63-68.
- Taira, S. 1996. Astringency in persimmon. p.97-110. In: H. F. Linskens and J. F. Jacson (eds) Modern Methods of Plant Analysis, Vol.18 Fruit Analysis. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- 瀧澤敬美・新井清一・林照次・近藤光男・徳永信・福田吉宏・三村邦雄. 1992. 「手あれ」現象の解析と新規な手あれ予防化粧品の開発. J. Soc. Cosmet. Chem. Japan. 25: 254-263.
- 田村晶子. 1979. カキシブ熟成中における微生物遷移. 東京農業大学修士論文.
- 吉田清・稲橋正明・野呂二三・村上英也. 1985. 渋柿から分離した酵母の特性と異臭のない柿渋製造試験. 日本醸造協会雑誌. 80: 471-475.
- 四柳嘉章. 1991. 古代~近世漆器の変遷と塗装技術. 石川県考古学研究会会誌. 34: 49-80.