

干柿の製造過程におけるラジカル捕捉活性の変化

石渡仁子*, 高村仁知**,**, 的場輝佳*.*

(* 奈良女子大学大学院人間文化研究科, ** 奈良女子大学生活環境学部,
*** 奈良女子大学共生科学研究センター)

原稿受付平成 14 年 8 月 28 日; 原稿受理平成 15 年 3 月 31 日

Changes in the Radical-Scavenging Activity of Persimmon during Dry-Ripening

Kimiko ISHIWATA,* Hitoshi TAKAMURA**,** and Teruyoshi MATOBA*.*

* Graduate School of Human Culture, Nara Women's University, Nara 630-8506

** Department of Food Science and Nutrition, Nara Women's University, Nara 630-8506

*** KYOUSEI Science Center for Life and Nature, Nara Women's University, Nara 630-8506

Changes in the radical-scavenging activity and amount of active components (ascorbic acid and polyphenols) in astringent persimmon (*shibugaki*) during dry-ripening were investigated. The activity and active compounds in home-made wet-ripened (*jukushi*), commercial dry-ripened (*hoshigaki*), and commercial alcohol-treated (*sawashigaki*) persimmon samples were also examined. The activity of astringent persimmon during dry-ripening decreased with a reduction in the astringent taste, resulting in that the activity after 5 weeks of dry-ripening being about 1% of that of the original persimmon. The amounts of ascorbic acid and polyphenols after 5 weeks of dry-ripening respectively decreased to 0 and 5% of those in the original persimmon. The activity of the commercial dry-ripened and alcohol-treated persimmon was similar to that of the home-made dry-ripened persimmon prepared in this study. However, the activity of wet-ripened persimmon having no astringent taste was comparable to that of fresh astringent persimmon.

(Received August 28, 2002; Accepted in revised form March 31, 2003)

Keywords: astringent persimmon 渋柿, dried persimmon 干柿, ascorbic acid アスコルビン酸, polyphenol ポリフェノール, radical-scavenging activity ラジカル捕捉活性.

1. 緒 言

近年, ガン, 生活習慣病などの疾病や老化は, 生体内における活性酸素やフリーラジカルが遺伝子 DNA や生体膜などに損傷を与えることが主要因と考えられている¹⁾²⁾. 一方, 食品や香辛料には活性酸素やフリーラジカルを消去する成分が含有されていることが明らかになってきている^{3)~6)}. このような抗酸化成分を食品などから有効に摂取することによって, 生体内で活性酸素やフリーラジカルの蓄積を防ぎ, 生活習慣病を予防することが期待されている^{7)~9)}. 野菜にはビタミン C やビタミン E, β -カロテンなどの抗酸化ビタミン類やポリフェノール類が多く含有されており¹⁰⁾, 野菜を多く摂取することによりガンに罹りにくくなることが, 疫学的にも証明されている¹¹⁾. 従って, 加工食品, 清涼飲料水やアルコール飲料にも, 機能成分を

加えた製品が販売され, これらの生産量, 消費量も年々増加している.

これまで, 我々は, 機能成分を含む食品のラジカル捕捉活性を簡便に測定する目的で, 安定なフリーラジカル 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) に対する捕捉活性を HPLC で測定する DPPH-HPLC 法を開発し¹²⁾, 本法を用いて, 野菜⁷⁾¹³⁾¹⁴⁾, 水産物^{15)~17)}, 清涼飲料¹⁸⁾¹⁹⁾, アルコール飲料²⁰⁾, 乾燥果実²¹⁾, カレー²²⁾, メイラード反応生成物²³⁾, ポリフェノール化合物²⁴⁾などのラジカル捕捉活性を明らかにしてきた.

干柿は古くから健康維持食品として人々が食してきた食品²⁵⁾である. 渋くて食することのできない渋柿は皮を剥いて干して干柿としたり, アルコールで醗柿(さわしがき)に, あるいは追熟させて熟柿としたりすることにより, 渋が抜けて食することができるよう

になる。柿や渋の成分に関する研究は多いが^{26)~28)}、柿の抗酸化成分についての研究は少ない²⁹⁾。

本研究では、柿の機能性について明らかにするため、渋柿から干柿を製造する過程におけるラジカル捕捉活性の変化を検討した。この活性成分であるアスコルビン酸およびポリフェノールの変化も測定した。さらに、皮を剥かないで追熟した熟柿、市販の干柿や醃柿についても同様の検討を行った。

2. 実験方法

(1) 柿

平核無（渋柿）および富有（甘柿）は奈良市内の食料品店から、錦織（渋柿）は奈良県大淀町の生産者から購入した。これらの柿から干柿と熟柿を2001年10月から12月まで奈良女子大学構内で製造した。干柿は渋柿の皮を剥いて干し、熟柿は皮を剥かないでそのまま室温で放置して追熟させ、それぞれ1週間ごとに採取した。また、市販の干柿と醃柿については、奈良市内および横浜市内の食料品店より購入した。

(2) 試薬

DPPH およびL-アスコルビン酸、フェノール試薬、アミラーゼ、ペプシン、パンクレアチン、セルラーゼ (Cellulase Onozuka R-10, ヤクルト薬品工業) はナカライテスクから購入した。HPLC で用いた溶媒はナカライテスク製の高速液体クロマトグラフ用を用いた。その他の試薬は、ナカライテスクと和光純薬工業より購入した。

(3) 試料の調製

柿を液体窒素下で粉碎、凍結乾燥³⁰⁾したものを分析用試料とした。DPPH ラジカル捕捉活性の測定には、凍結乾燥試料をエタノールで抽出し遠心分離 (3,000×g, 20分, 4℃) して得られた上清と、その残渣をさらに水抽出して遠心分離した上清を合わせ、コスモナイスフィルター W (水系, 0.45 μm, 内径 25 mm) で濾過したものを用いた。

アスコルビン酸量測定には、凍結乾燥試料 0.2 g を 5% メタリン酸溶液 20 ml で抽出後、遠心分離して得られた上清を用いた。「アスコルビン酸+デヒドロアスコルビン酸+ジケトグルン酸」の測定では 5% メタリン酸で、「デヒドロアスコルビン酸+ジケトグルン酸」の測定では 1% 塩化第一スズ-5% メタリン酸で 4 倍希釈したものをそれぞれ使用した。

総ポリフェノール量測定には、凍結乾燥試料を 80% メタノールで抽出し、遠心分離 (3,000×g, 20分,

4℃) して得られた上清を用いた。

(4) DPPH ラジカル捕捉活性の測定

ラジカル捕捉活性の測定は、Yamaguchi ら¹²⁾が開発した DPPH-HPLC 法を用いて、前報^{18)~21)}どおり測定した。カラムは TSKgel Octyl-80 Ts (4.6×150 mm, 東ソー) を、移動相にはメタノール/水 (70:30, v/v) を用い、流速 1 ml/min, 検出波長 517 nm, 室温にて分析した。

ラジカル捕捉活性はアスコルビン酸の活性と比較することにより、アスコルビン酸相当量に換算した。

(5) アスコルビン酸の定量

アスコルビン酸の定量は Kishida ら³¹⁾の方法に従って、前報^{18)~21)}と同様に測定した。カラムは Cosmosil-5 C 18-AR (4.6×250 mm, ナカライテスク) を、移動相には 0.1% トリエチルアミンを含む 50% アセトニトリル溶液 (リン酸にて pH 3.5 に調整) を用い、流速 1 ml/min, 検出波長 505 nm, 室温にて分析した。

アスコルビン酸標準溶液 (15 mg/100 ml) を用いて作成した検量線から試料溶液の濃度 (1 mg/100 ml) を求め、希釈倍率を乗じて、試料 100 ml 中の mg 量に換算した。結果は「アスコルビン酸+デヒドロアスコルビン酸+ジケトグルン酸」量と「デヒドロアスコルビン酸+ジケトグルン酸」量の差を「アスコルビン酸」量とした。

(6) 総ポリフェノールの測定

総ポリフェノールの測定では、凍結乾燥試料 0.2 g を 80% メタノール 15 ml で抽出した後、遠心分離 (3,000×g, 20分, 4℃) して得られた上清と、その残渣をさらに 5 ml の水で 2 回抽出して遠心分離した上清を合わせて得られた溶液を加水分解して³²⁾³³⁾、Singleton and Rossi の方法に従い³⁴⁾³⁵⁾、フェノール試薬と反応させ、765 nm の吸光度を測定した。

(7) プロシアニジン量の測定

ポリフェノールのうち、プロシアニジン量の測定はバニリン-硫酸法³⁶⁾³⁷⁾によった。氷水中で凍結乾燥試料 (10~100 mg) 水溶液 1 ml にバニリン試薬 (1% バニリン/70% 硫酸) 2 ml を添加後、室温で 15 分間反応させ、500 nm の吸光度を測定した。検量線はエピカテキン標品で作成した。

(8) 細胞壁の溶解

セルラーゼ溶液は Hogetsu and Oshima の方法によって調製した³⁸⁾。マンニトール 7.3 g (0.4 M) に、EGTA 0.19 g (5 mM), Cellulase Onozuka R-10 1 g (1%), ペクトリアーゼ Y-23 50 mg (0.05%), リン

干柿の製造過程におけるラジカル捕捉活性の変化

Table1. Radical-scavenging activity of fresh and ripened persimmon

| Variety | Type | Drying period (week) | Radical-scavenging activity (mg ascorbic acid eq./100 g dry weight) | Ascorbic acid content (mg ascorbic acid/100 g dry weight) |
|---------------------------|------------------------------|----------------------|---|---|
| Hiratanenashi | Fresh ^a | | 1,331±26 | 68±2 |
| | Dry-ripened ^b | 1 | 615±12 | 30±2 |
| | Dry-ripened | 2 | 55±9 | 14±1 |
| | Dry-ripened | 3 | 43±8 | 5±1 |
| | Dry-ripened | 4 | 20±1 | 2±1 |
| | Dry-ripened | 5 | 16±1 | 1±1 |
| | Dry-ripened | 10 | 10±7 | 0±1 |
| | Wet-ripened ^c | | 1,280±2 | 31±2 |
| Nishikori | Fresh | | 1,106±78 | 89±3 |
| | Dry-ripened | 1 | 157±23 | 40±2 |
| | Dry-ripened | 2 | 74±12 | 15±1 |
| | Dry-ripened | 3 | 28±2 | 2±1 |
| | Dry-ripened | 5 | 14±1 | 1±1 |
| Fuyu (sweet) ^d | Fresh | | 118±6 | 68±3 |
| | Wet-Ripened | | 111±27 | 61±3 |
| Atago | Alcohol-treated ^e | | 70±2 | 5±1 |
| Fuji | Alcohol-treated | | 154±3 | 31±1 |
| Hyakushime | Alcohol-treated | | 104±2 | 3±0 |
| Aka kaki | Dry-ripened | | 38±1 | 23±1 |
| Ampo (Fukushima) | Dry-ripened | | 38±2 | 20±1 |
| Ampo (Toyama) | Dry-ripened | | 44±0 | 25±1 |
| Ampo (Yamanashi) | Dry-ripened | | 47±1 | 29±1 |
| Ichida | Dry-ripened | | 38±2 | 20±1 |
| Maki kaki | Dry-ripened | | 24±2 | 9±1 |

^aNamagaki. ^bHoshigaki. ^cJukushi. ^dAmagaki. ^eSawashigaki.

酸ナトリウム緩衝液 50 ml (50 mM), ロイペプチン 20 μ l (1 μ l/ml), 蒸留水 50 ml を混合後, 10 N NaOH を 180 μ l 添加して pH 7 に調整した. 調製した 100 ml のセルラーゼ溶液は 10 ml ずつに分注し -20°C にて保存した.

セルラーゼによる細胞壁の分解は, 凍結乾燥粉末試料 200 mg をセルラーゼ溶液 1 ml に溶解して行った.

(9) 消化によるラジカル捕捉活性の変化

的場らの人工胃腸消化酵素実験方法³⁹⁾⁴⁰⁾にアミラーゼによる口腔消化酵素系を付加して, 干柿の消化実験を試みた. 凍結乾燥試料 0.5~1 g に, 0.05 N 水酸化ナトリウム 25 ml を加えて溶解し, 1 N 水酸化ナトリウムで pH を 7.5 に調整した後, 基質: 酵素が 100:1 となるようにアミラーゼを加えた. 37°C の恒温槽で

振とうしながら 30 分反応後, 1 N 塩酸で pH を 1.6 に調整した後, 基質: 酵素が 100:1 となるようにペプシンを加え, 恒温槽で 3 時間振とうした. さらに, 1 N 水酸化ナトリウムで pH 7.5 に調整して, 基質: 酵素が 50:1 になるようにパンクレアチンを加え, 恒温槽で 3 時間振とうした.

3. 結果および考察

(1) 柿のラジカル捕捉活性

柿の抗酸化性を検討するため DPPH ラジカル捕捉活性を測定した (Table 1). 生柿, 干柿, 醃柿, 熟柿全てでラジカル捕捉活性が検出された. 特に, 渋柿の生柿と熟柿が非常に高い活性を示した. 一方, 干柿を製造する過程においてラジカル捕捉活性が低下する傾

Table 2. Effect of cellulase on the radical-scavenging activity of dry-ripened persimmon

| Reaction time (h) | Radical-scavenging activity (mg ascorbic acid eq/ 100 g dry weight) |
|----------------------|--|
| 0 | 14.5±0.4 |
| 1 | 14.6±0.5 |
| 24 | 14.8±0.8 |

向にあり、渋が抜けた干柿、あるいは市販の干柿では、甘柿と比べてもラジカル捕捉活性が低くなった。熟柿は渋味を持たないにもかかわらず、生渋柿と同程度のラジカル捕捉活性を示した。

渋柿果実の脱渋メカニズムは、果実内に生じるアセトアルデヒドによって、渋味の原因物質である可溶性タンニンが縮合して不溶化する「縮合説」が定説となっている⁴¹⁾。杉浦ら⁴²⁾や平と松本⁴³⁾は渋柿果実の人工脱渋におけるアセトアルデヒドの重要性を再確認している。従って、渋柿果実のアルコール処理や炭酸ガス処理、温湯処理による脱渋は、これらの処理によりアセトアルデヒドが多くなり、可溶性タンニンが不溶性タンニンになるので^{41)~44)}渋味を感じなくなり、ラジカル捕捉活性も失われると思われる。また、干柿を作るとき手揉みするが、手揉みすることにより可溶性タンニンが不溶化して不溶性タンニンとなり⁴⁵⁾、渋味を感じなくなることから、古来より干柿を作る時に行われてきた手揉みの効果が理解できる。

さらに、Tairaらは果肉の軟化に伴う脱渋過程で、主にアルデヒド以外の要因が果肉の渋味の減少に関与していることを示唆した⁴⁶⁾。すなわち、熟柿が渋味を感じないのは、軟化した組織に多量に存在するペクチンの吸着作用によって、多量に存在するタンニンの渋味を感じないで甘く味え、生渋柿の時同様のラジカル捕捉活性を示すものと思われる。

柿の渋味を呈するタンニン物質はタンニン細胞という特殊細胞にのみ含まれる⁴⁴⁾。北川の脱渋果実中に認められたタンニン細胞の分類⁴⁷⁾によれば、干柿の細胞は全体が収縮し、細胞内も凝固収縮していて、タンニン細胞の型は収縮型である。これに対し、熟柿のタンニン細胞は分離型であり、細胞内は凝固せず、原形質分離を起こしている。干柿と熟柿のラジカル捕捉活性の差は、おそらく、このタンニン細胞の構造の差が関

Table 3. Effect of artificial digestion on the radical-scavenging activity of dry-ripened persimmon

| Enzyme | Time (h) | Radical-scavenging activity (mg ascorbic acid eq/ 100 g dry weight) |
|------------------|-------------|--|
| Before digestion | | 14.1±0.8 |
| Amylase | 0.5 | 12.6±0.7 |
| Pepsin | 3.0 | 12.4±0.5 |
| Pancreatin | 3.0 | 11.7±0.6 |

与していると思われる。すなわち、干柿中のタンニンは細胞が凝固収縮したタンニンでタンニンも反応しにくくなっているのに対し、熟柿のタンニンは細胞が原形質分離したタンニンのため、タンニンも反応しやすい型になっていると考えられる。

そこで、干柿細胞内に活性を有する成分が存在するかを確かめるため、干柿の細胞壁をセルラーゼで溶解し、ラジカル捕捉活性を測定した (Table 2)。その結果、細胞壁の溶解は偏向顕微鏡で確認されたが、ラジカル捕捉活性は増加しなかった。渋柿に含まれていたラジカル捕捉活性成分は、アルデヒドなどの作用により不溶化し、活性を有しない成分に変化していることが推察される。

さらに、干柿を食することによりラジカル捕捉活性が増加するかどうか確かめるため、アミラーゼ、ペプシン、パンクレアチンを順次作用させた後、ラジカル捕捉活性が増加するかどうかを測定した (Table 3)。偏光顕微鏡で確認したところ、消化酵素により、干柿の細胞は細胞壁も細分化されていたが、完全には消化されていなかった。ラジカル捕捉活性はアミラーゼにより若干減少し、その後は維持されていた。このことから、生渋柿が保有していた高いラジカル捕捉活性成分は活性のない成分に変化していることが推察された。

(2) 柿のアスコルビン酸量

柿に含有される活性成分のうち、アスコルビン酸量を測定した。なお、アスコルビン酸は DPPH に対するラジカル捕捉活性を示すが、酸化型のデヒドロアスコルビン酸は活性を示さない⁴⁴⁾。生柿にはアスコルビン酸が多く含まれているが、干柿を製造する過程で減少し、渋が抜けた干柿ではほとんどなくなった (Table 1)。皮を剥いて干柿とすることにより、空気中の酸素

干柿の製造過程におけるラジカル捕捉活性の変化

Table 4. Total polyphenols in fresh and ripened persimmon

| Variety | Type | Drying period (week) | Total polyphenols (mg gallic acid eq./100 g dry weight) | Aglycons (mg gallic acid eq./100 g dry weight) | Glucosides (mg gallic acid eq./100 g dry weight) |
|---------------------------|------------------------------|----------------------|---|--|--|
| Hiratanenashi | Fresh ^a | | 4,468±29 | 2,084±24 | 2,384±23 |
| | Dry-ripened ^b | 1 | 2,283±18 | 1,733±15 | 549±9 |
| | Dry-ripened | 2 | 692±6 | 348±8 | 344±5 |
| | Dry-ripened | 3 | 484±4 | 230±3 | 254±4 |
| | Dry-ripened | 4 | 346±3 | 187±3 | 158±2 |
| | Dry-ripened | 5 | 287±1 | 114±0 | 173±1 |
| | Dry-ripened | 10 | 224±4 | 61±1 | 164±4 |
| | Wet-ripened ^c | | 4,819±12 | 2,372±10 | 2,447±15 |
| Nishikori | Fresh | | 5,107±30 | 2,883±14 | 2,224±21 |
| | Dry-ripened | 1 | 1,574±23 | 614±10 | 960±16 |
| | Dry-ripened | 2 | 1,055±17 | 204±10 | 852±16 |
| | Dry-ripened | 3 | 923±15 | 710±3 | 213±9 |
| | Dry-ripened | 5 | 515±11 | 309±3 | 207±7 |
| Fuyu (sweet) ^d | Fresh | | 1,840±15 | 646±9 | 1,194±18 |
| | Wet-ripened | | 1,233±13 | 0±0 | 1,233±13 |
| Atago | Alcohol-treated ^e | | 503±1 | 79±4 | 425±5 |
| Fuji | Alcohol-treated | | 521±2 | 46±3 | 476±5 |
| Hyakushime | Alcohol-treated | | 505±6 | 63±4 | 442±10 |
| Aka kaki | Dry-ripened | | 370±14 | 32±3 | 339±15 |
| Ampo (Fukushima) | Dry-ripened | | 454±16 | 67±3 | 387±20 |
| Ampo (Toyama) | Dry-ripened | | 389±3 | 28±3 | 361±4 |
| Ampo (Yamanashi) | Dry-ripened | | 473±12 | 46±3 | 427±15 |
| Ichida | Dry-ripened | | 215±1 | 20±2 | 195±3 |
| Maki kaki | Dry-ripened | | 202±14 | 12±2 | 190±16 |

^aNamagaki. ^bHoshigaki. ^cJukushi. ^dAmagaki. ^eSawashigaki.

による酸化などが進行したためであると考えられる。

これに対し、熟柿ではアスコルビン酸の減少は少なかった。渋柿の熟柿よりも甘柿の熟柿の方がアスコルビン酸の減少が小さかった。甘柿は渋柿より糖度が高いので糖のアスコルビン酸保護作用⁴⁸⁾⁴⁹⁾によるものと思われる。

(3) 柿の総ポリフェノール量

次に総ポリフェノール量の測定を行った。生柿と干柿の総ポリフェノール量を比較すると、干柿の製造が進むに従って、総ポリフェノール量が減少した (Table 4)。アスコルビン酸の場合と同様、皮を剥いて干柿とすることにより、空気中の酸素による酸化が進行したことにより、ポリフェノールが減少したと考えられる。しかし、渋柿を熟柿にした場合、生柿の時に保有していたポリフェノールは保持されていた。これは、

ラジカル捕捉活性と同様に、渋柿と熟柿ではタンニンが可溶化した状態にあって、ポリフェノールとして測定されたと考えられる。

柿渋の成分はプロアントシアニジンポリマーであることが明らかにされている²⁷⁾。また、柿のプロアントシアニジンは、研究者によりその構成比は異なるが、(-)-エピカテキン、(-)-エピガロカテキン、(-)-エピカテキンガレート、(-)-エピガロカテキンガレートから構成されていることが確認されている⁵⁰⁾。そこで、プロシアニジン量の測定を行った (Table 5)。その結果、干柿の製造が進むに従い、プロシアニジン量が減少することが明らかとなった。

(4) 柿のラジカル捕捉活性と総ポリフェノール量との相関

柿の DPPH ラジカル捕捉活性からアスコルビン酸

Table 5. Procyanidins in fresh and ripened persimmon

| Variety | Type | Drying period (week) | Procyanidins (mg epigallocatechin eq./100 g dry weight) |
|---------------------------|------------------------------|----------------------|---|
| Hiratanenashi | Fresh ^a | | 2,349±37 |
| | Dry-ripened ^b | 1 | 1,152±18 |
| | Dry-ripened | 2 | 881±9 |
| | Dry-ripened | 3 | 521±6 |
| | Dry-ripened | 4 | 218±7 |
| | Dry-ripened | 5 | 117±3 |
| | Wet-ripened ^c | | 2,606±37 |
| Nishikori | Fresh | | 2,655±34 |
| | Dry-ripened | 1 | 1,352±18 |
| | Dry-ripened | 2 | 581±9 |
| | Dry-ripened | 3 | 249±4 |
| | Dry-ripened | 5 | 95±2 |
| Fuyu (sweet) ^d | Fresh | | 1,204±12 |
| | Wet-ripened | | 608±7 |
| Atago | Alcohol-treated ^e | | 390±5 |
| Akakaki | Dry-ripened | | 376±5 |
| Ampo (Toyama) | Dry-ripened | | 292±4 |
| Ichida | Dry-ripened | | 168±3 |

^aNamagaki. ^bHoshigaki. ^cJukushi. ^dAmagaki. ^eSawashigaki.

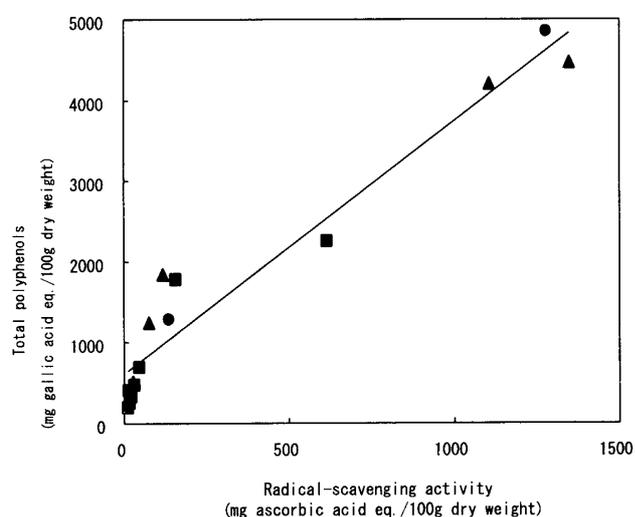


Fig. 1. Relationship between the radical-scavenging activity and total polyphenols in persimmon

▲ fresh; ■ dry-ripened; ● wet-ripened.

寄与分を差し引いて、総ポリフェノール量との相関関係を調べた (Fig. 1). その結果、DPPH ラジカル捕捉活性と総ポリフェノール量には高い相関関係 ($r=0.968$) が見られた。ラジカル捕捉活性の減少とプロ

シアニジンの減少にも高い相関関係 ($r=0.939$) が見られた。

このことから、柿の DPPH ラジカル捕捉活性にはポリフェノールが大きく寄与していること、特にプロシアニジンが関係していることが明らかとなった。

4. 要 約

1. 全ての柿が DPPH ラジカル捕捉活性を有していた。

2. 渋柿の生柿と熟柿は非常に高いラジカル捕捉活性を有し、ポリフェノール含量も高かった。

3. 干柿を製造する過程で、ラジカル捕捉活性と総ポリフェノール量が減少し、渋が抜けた干柿や市販の干柿では、甘柿よりも低い値となった。これは、干柿の製造過程で、タンニンが不溶化したためと考えられる。

4. 柿のラジカル捕捉活性および総ポリフェノール量とプロシアニジン量の間には高い相関が見られた。

本実験を遂行するに当たり、適切なお助言を下さいました、鹿児島大学名誉教授伊藤三郎先生、近畿大学

干柿の製造過程におけるラジカル捕捉活性の変化

新崎真哉先生, 村上恵先生, および奈良女子大学理学部の坂口修一先生に深謝申し上げます。

引用文献

- 1) 井上正康:『活性酸素と病態』, 学会出版センター, 東京 (1992)
- 2) 前田 浩: フリーラジカルによる発癌と食品による癌予防, *Foods Food Ingredients J. Jpn.*, **194**, 17-24 (2001)
- 3) 岩科 司: 食品に含まれるフラボノイドとその機能(果物のフラボノイド), *食品工業*, **37**, 52-69 (1994)
- 4) Chu, Y.-H., Chang, C.-L., and Hsu, H.-F.: Flavonoid Content of Several Vegetables and Their Antioxidant Activity, *J. Sci. Food Agric.*, **80**, 561-566 (2000)
- 5) Nakatani, N.: Phenolic Antioxidants from Herbs and Spices, *Biofactors*, **13**, 141-146 (2000)
- 6) Hirota, A., Taki, S., Kawai, S., Yano, M., and Abe, N.: 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl Radical-Scavenging Compounds from Soybean Miso and Antiproliferative Activity of Isoflavones from Soybean Miso toward the Cancer Cell Lines, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **64**, 1038-1040 (2000)
- 7) Yamaguchi, T., Mizobuchi, T., Kajikawa, R., Kawashima, H., Miyabe, F., Terao, J., Kanazawa, K., Takamura, H., and Matoba, M.: Radical-Scavenging Activity of Vegetables and the Effect of Cooking on Their Activity, *Food Sci. Technol. Res.*, **7**, 250-257 (2001)
- 8) 近藤和雄, 岩本珠美: 食品のもつ抗動脈硬化作用, *食品工業*, **7**, 42-48 (1998)
- 9) 大澤俊彦: 酸化ストレスの予防と食品因子, *食品工業*, **7**, 18-32 (1998)
- 10) 東 敬子: 野菜の抗酸化活性の評価, *食品工業*, **7**, 56-64 (1998)
- 11) Yamori, Y., Nara, Y., Mizushima, S., Mano, M., Sawamura, M., Kihara, M., and Horie, R.: International Cooperative Study on the Relationship between Dietary Factors and Blood Pressure; A Preliminary Report from the Cardiovascular Diseases and Alimentary Comparison (CARDIAC) Study, *Nutr. Health*, **8**, 77-90 (1992)
- 12) Yamaguchi, T., Takamura, H., Matoba, T., and Terao, J.: HPLC Method for Evaluation of the Free Radical-Scavenging Activity of Foods by Using 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **62**, 1201-1204 (1998)
- 13) 山口智子, 村上 恵, 石渡仁子, 高村仁知, 荒川彰彦, 大谷博実, 寺尾純二, 的場輝佳: 有機質肥料と化学肥料で栽培したキャベツおよびハクサイのラジカル捕捉活性, *日食科工誌*, **46**, 604-608 (1999)
- 14) Takamura, H., Yamaguchi, T., Terao, J., and Matoba, T.: Change in Radical-Scavenging Activity of Spices and Vegetables during Cooking, in *Effects of Processing on Bioactive Compounds in Foods* (ed. by Lee, T.-C., and Ho, C.-T.), American Chemical Society, Washington, DC, U.S.A., 34-43 (2002)
- 15) Khanum, M. N., Yamaguchi, T., Hiroishi, S., Muraoka, F., Takamura, H., and Matoba, T.: Radical-Scavenging Activities of Fish and Fishery Products, *Food Sci. Technol. Res.*, **5**, 193-199 (1999)
- 16) Khanum, M. N., Yoshioka, A., Takamura, H., and Matoba, T.: Changes in the Chemical Characteristics of a Semi-Fermented Fish (*Chapa Shutki*) during Storage, *J. Home Econ. Jpn.*, **51**, 683-690 (2000)
- 17) Mansur, M. A., Bhadra, A., Takamura, H., and Matoba, T.: Effect of Processing and Storage on the Radical Scavenging Activity of Horse Mackerel and Sardine, *Fish. Sci.*, **68**, 1390-1392 (2002)
- 18) 石渡仁子, 高村仁知, 的場輝佳: 市販飲料の DPPH ラジカル捕捉活性, *日調科誌*, **33**, 483-493 (2000)
- 19) 石渡仁子, 村上 恵, 高村仁知, 的場輝佳: 市販飲料の保存中における DPPH ラジカル捕捉活性とアスコルビン酸量の変化, *日調科誌*, **34**, 68-72 (2001)
- 20) 石渡仁子, 高村仁知, 的場輝佳: 市販アルコール飲料の DPPH ラジカル捕捉活性, *日調科誌*, **34**, 407-417 (2001)
- 21) 石渡仁子, 山口智子, 高村仁知, 的場輝佳: 乾燥果実の DPPH ラジカル捕捉活性とポリフェノール, *日本調理科学会平成 13 年度大会研究発表要旨集*, 11 (2001)
- 22) 高村仁知, 山口智子, 林恵里奈, 藤本さつき, 的場輝佳: カレーの調理過程におけるラジカル捕捉活性の変化, *家政誌*, **50**, 1127-1132 (1999)
- 23) Murakami, M., Shigeeda, A., Danjo, K., Yamaguchi, T., Takamura, H., and Matoba, T.: Radical-Scavenging Activity and Brightly Colored Pigments in the Early Stage of the Maillard Reaction, *J. Food Sci.*, **67**, 93-96 (2002)
- 24) Murakami, M., Yamaguchi, T., Takamura, H., and Matoba, T.: A Comparative Study on the Various *In Vitro* Assays of Active Oxygen Scavenging Activity in Foods, *J. Food Sci.*, **67**, 539-541 (2002)
- 25) 傍島善次: カキの加工と利用, 『柿と人生』, 明玄書房, 東京, 156-168 (1980)
- 26) 宮本久美, 北野欣信, 山下重良: ウンシュウミカン, カキ果実の糖度計測における測定部位について, *園学雑*, **60**, 552-553 (1991)
- 27) Matsuo, T., and Ito, S.: The Chemical Structure of Kaki-Tannin from Immature Fruit of the Persimmon, *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 1637-1643 (1978)
- 28) 松尾友明: 柿タンニンの化学特性と収穫後の脱渋機構, *園芸学会秋期大会シンポジウム講演要旨*, 119-125 (1988)
- 29) De Ancos, B., Gonzalez, E., and Cano, M. P.: Effect of High-Pressure Treatment on the Carotenoid Composition and the Radical Scavenging Activity of Persimmon Fruit Purees, *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 3542-3548 (2000)

- 30) Vinson, J. A., Hao, Y., Su, X., and Zubik, L.: Phenol Antioxidant Quality in Foods: Vegetables, *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 3630-3634 (1998)
- 31) Kishida, E., Nishimoto, Y., and Kojo, S.: Specific Determination of Ascorbic Acid with Chemical Derivatization and High-Performance Liquid Chromatography, *Anal. Chem.*, **64**, 1505-1507 (1992)
- 32) Hertog, M. G. L., Hollman, P. C. H., and Venema, D. P.: Optimization of Quantitative HPLC Determination of Potentially Anticarcinogenic Flavonoids in Vegetables and Fruits, *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 1591-1598 (1992)
- 33) Hertog, M. G. L., Hollman, P. C. H., and Katan, M. B.: Content of Potentially Anticarcinogenic Flavonoids of 28 Vegetables and 9 Fruits Commonly Consumed in the Netherlands, *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 2379-2383 (1992)
- 34) Singleton, V. L., and Rossi, J. A., Jr.: Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagent, *Am. J. Enol. Vitic.*, **16**, 144-158 (1965)
- 35) Kahkonen, M. P., Hopia, A. I., Vuorela, H. J., Rauha, J., Pihlaja, K., Kujala, T. S., and Heinonen, M.: Antioxidant activity of Plant Extracts Containing Phenolic Compounds, *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 3954-3962 (1999)
- 36) 中林敏郎：『食品の変色の化学』（木村 進，中林敏郎，加藤博通編），光琳，東京，70 (1995)
- 37) Decendit, A., and Merillon, J. M.: Condensed Tannin and Anthocyanin Production in *Vitis vinifera* Cell Suspension Cultures, *Plant Cell Reports*, **15**, 762 (1996)
- 38) Hogetsu, T., and Oshima, Y.: Immunofluorescence Microscopy of Microtubule Arrangement in Root Cells of *Pisum sativum* L. var. Alaska, *Plant Cell Physiol.*, **27**, 939-945 (1986)
- 39) 的場輝佳，吉田穂積，米澤大造：種々の大豆製品のたん白質の人工消化実験による簡易栄養評価，*栄養と食糧*，**34**，415-421 (1981)
- 40) 稲川純一，清澤 功，長澤太郎：トリプシン，パンクレアチンおよびペプシンによるカゼインおよび大豆たんぱく質の消化性に及ぼすフィチン酸の影響，*栄食誌*，**40**，367-373 (1987)
- 41) Kateshita, K.: Preliminary Report on the Study of Artificial Removal of Astringency in Kaki, *Proc. Japan Acad.*, **6**, 397-398 (1930)
- 42) 杉浦 明，米森敬三，原田 久，苦名 孝：カキ果実のエタノールおよびアセトアルデヒド含量の消長と自然脱渋との関係について，*園芸学研究集録*，**9**，41-47 (1979)
- 43) 平 智，松本尚子：アセトアルデヒド処理の強さと不溶化した渋カキタンニンの性質との関係，*園学雑*，**66**，722-723 (1997)
- 44) Taira, S., Linskens, H. F., and Jackson, J. F.: Astringency in Persimmon, *Modern Methods Plant Anal.*, **18**, 97-110 (1996)
- 45) 平 智，板村裕之：カキ‘平核無’果実の脱渋性に及ぼす成熟の様相について，*山形大学紀要（農学）*，**10**，903-910 (1990)
- 46) Taira, S., Ono, M., and Matsumoto, N.: Reduction of Persimmon Astringency by Complex Formation between Pectin and Tannins, *Postharvest Biol. Technol.*, **12**, 265-271 (1997)
- 47) 北川博敏：柿の脱渋および貯蔵に関する研究（第4報）果実の大小と脱渋の難易，*農業および園芸*，**43**，1595-1596 (1968)
- 48) Birch, G. G., and Pepper, T.: Protection of Vitamin C by Sugars and Their Hydrogenated Derivatives, *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 980-985 (1983)
- 49) 稲垣長典：柑橘類のビタミンC（第3報）アスコルビン酸の酸化と酸類並びに糖類との関係，*農化*，**20**，363-373 (1949)
- 50) Piretti, M. V., Pistore, R., and Razzobont, C.: On the Chemical Constitution of Kaki Tannin, *Annali di Chimica*, **75**, 137-144 (1985)