カキの脱渋および貯蔵に関する研究 (第5報)

温湯脱渋中に生ずるアセトアルデヒドと渋味消失との関係

北 川 博 敏

(香川大学農学部)

Studies on the removal of the astringency and storage of Kaki (Oriental Persimmons). V.

A relation between removal of the astringency and acetaldehyde formation during the warm water treatment for removal of the astringency

Hirotohi. KITAGAWA

Faculty of Agriculture, Kagawa University, Miki-cho, Kagawa

Summary

1) An increase of ethyl alcohol, methyl alcohol and acetaldehyde was recognized gas chromatographically by immersing immature astringent fruits in warm water to remove astringency.

2) When non-enzymatic fruit was treated with ethyl alcohol, methyl alcohol and acetaldehyde, only acetaldehyde was effective in removal of the astringency.

3) During the warm water treatment, as the acetaldehyde was formed in the fruit, the astringency disappeared from the fruit.

4) Observing the treated fruit tissue histochemically, it was found that the protoplast of tannin

cells coagulated and the acetaldehyde stain was confined to the tannin cells.

5) When mature astringent fruit was treated with acetaldehyde, the astringency disappeared very rapidly. For example, when the fruit was treated with 20% acetaldehyde solution the astringency disappeared in 12 hours.

6) Therefore, it seems that acetaldehyde which is formed as the result of anaerobic respiration during the warm water treatment coagulates protoplast in the tannin cells and removes the astringency.

I. 緒 言

渋ガキを温湯に浸漬すると脱渋することは古くから知られ、アルコールおよび炭酸ガスによる脱渋が発見されるまでは、いわゆる湯抜法として重要な脱渋法であつた⁽⁵⁾。しかしながら、その脱渋機構についての報告は少なく、わずかに掛下⁽⁴⁾が温湯処理をすると多量のアルコールおよびアセトアルデヒドが果実内に生ずることをみとめているのみである。

筆者⁽⁶⁾はさきに種々の方法により脱渋した果実のタンニン細胞を顕微鏡で観察し、ひとしく渋くなくなった果実においてもタンニン物質を含有するタンニン細胞の状態は同一でないことをみとめ、脱渋果のタンニン細胞を五つの型に分類し、脱渋の機構は種々の脱渋法において必ずしも同一でないかもしれないことを指摘した。本論文は温湯脱渋の機構を明らかにするため、処理中に生成するアセトアルデヒドと脱渋の関係について調査したも

のである。

この報告をまとめるに当りご校閲をたまわつた香川大学樽谷隆之教授ならびに実験を手伝われた専攻生松田昌二君にお礼を申し上げる。

II. 材料および方法

実験は 1965 年から 68 年にかけて香川大学農学部で行なつた。用いた果実は香川大学付属農場に産した平核無および基盤であるが、特に明記しない限り 8 月下旬より 9 月中旬にかけて収穫した 1 果重 60~90g の未熟な平核無を実験に供した。温湯脱渋は 42°C に保つた湯煎器に果実を浸漬して行なつた。可溶性タンニン物質の定量は、はく皮した果実を、磁器製のろし板ですり、ガーゼでしぼつた汁液についてタンニンの定量法⁽¹⁾によつて行ない、果汁 1ml を滴定するに要する $\frac{1}{10}$ NK MnO₄ の ml 数をもつて示した。また渋味の有無および程度は直接舌で判定した。アセトアルデヒドはまさいた果肉を蒸留して定量⁽⁸⁾し、エチルアルコールは酸化法⁽⁸⁾に

1998 年 6 月 12 日受理

より定量した。

非酵素状態の果実は水を入れたビーカーにそのまま果実を入れ、ガス火によつて水温が 95°C に上昇した後 15 分間煮沸することによつて得た。なおその際果心部に熱電対を入れ温度の上昇変化を銅-コンスタンタンの 0.1 mm の熱電対で測定し、記録針に記録させた。煮沸した果実は放冷後すぐに減圧用デシケーターに入れ、真空ポンプで約 10 分間脱気した。その際の最終真空度は 9 mm であつた。これにそれぞれ 80% のエチルアルコール、メチルアルコールおよびアセトアルデヒド 20 ml と対照として蒸留水 20 ml をデシケーターの上部のコックより入れ 10 分間放置した後、窒素ガスを徐々に入れ常圧にもどしそのまま約 12 時間放置して、可溶性タンニン物質含量を測定した。なお、煮沸果は日立一堀場 EIA-1 A 型赤外線分析計により、炭酸ガス呼出の有無を調査した。

生成した揮発性物質の定性は脱渋した果実をすぐにはく皮し、まさいした果肉を蒸留した蒸留液および脱渋した果実を直ちに -20°C で凍結し、凍結果を乳鉢で破砕した後、三角フラスコに入れ密封し、 60°C で 20 分間保ち、その head space のガスをそれぞれガスクロマトグラフィーに注入して行なつた。

脱渋果実内のアセトアルデヒド染色は、新鮮果肉の hand section に 1% の diphenylamine 硫酸液を加え、アルコールランプの焰で加熱したものを検鏡すること⁽³⁾により行なつた。

アセトアルデヒドによる脱渋は、成熟した基盤を、デシケーターに入れ、 20% 、 15% 、 10% 、 5% のアセトアルデヒド液 20 ml を散布し、ふたをしめ、 20°C の定温室におくことにより行なつた。なお、比較のために 30% エチルアルコールを同様に処理したものおよび無処理のものをもうけた。

III. 結 果

(1) 温湯脱渋により生ずる揮発性物質

PEG 6000 のカラムをつけたガスクロマトグラフィーによる脱渋前後の果実の水蒸気蒸留液のクロマトグラムは第 1 図のとおりである。果実が未熟なためか、検出できたピークの数はいくつか少なく、ピーク (1) はアセトアルデヒド、(2) はメチルアルコール、(3) はエチルアルコールと同定できた。そして、湯抜き処理により、この三者ともはなはだしく増大することがみとめられた。これは、果実を温湯に浸漬することによる無気呼吸の結果と思われる。他のカラム剤を用いた場合および Head space のガスを注入した場合においても、同様なことがみとめられた。

(2) 非酵素状態の果実の脱渋

湯抜き脱渋により果実内にエチルアルコール、メチルアルコールおよびアセトアルデヒドの量が增大することがみとめられたが、生きている果実中では酵素の働きによりこれらは相互に変化するので、処理により増大した物質が必ずしも直接に脱渋に関係しているとは思われない。

第 1 図 脱渋前後の果実の蒸留液のガスクロマトグラム (カラム: PEG 6000)

そこで、水中で煮沸することによつて、非酵素状態となつた果実について、これらの物質を作用させ脱渋するか否かを調査した。

煮沸水中における果実の中心部の温度は第 2 図のとおりであり、水温が 95°C になつて後 15 分間煮沸した結果、中心部の温度は、 89°C になつていた。

煮沸果の炭酸ガス呼出の有無を赤外線分析計により調査したが、炭酸ガスの呼出はみとめられなかつたので、煮沸果はほぼ非酵素状態にあるとおもわれた。なお、駒沢⁽⁷⁾はカキの Alcohol dehydrogenase の破壊温度は 75°C であつたと述べている。

非酵素状態の果実について、それぞれエチルアルコー

第 2 図 煮沸水中における果実中心部温度の時間的变化

第1表 エチルアルコール、メチルアルコールおよびアセトアルデヒドが非酵素状態の果実の脱渋におよぼす影響

処 理	渋 味	タンニン物質含量 (果汁 1ml を滴定するに 要する $\frac{1}{10}$ N K MnO ₄)
エチルアルコール	非常に渋い	10.85
メチルアルコール	非常に渋い	11.23
アセトアルデヒド	渋くない	0.32
水	非常に渋い	10.98

ル、メチルアルコール、アセトアルデヒドおよび蒸留水により処理した結果は第1表のとおりである。すなわち、処理 12 時間後、果実を切断して脱渋の程度をみたところ、エチルアルコール、メチルアルコールおよび蒸留水で処理した果実は非常に渋く、全く脱渋していなかったが、アセトアルデヒドで処理したものは完全に脱渋していた。なお、その場合、タンニン細胞は褐変しておらず、いわゆる褐変型の脱渋⁽⁶⁾ではなかった。

(3) 温湯処理中における渋味の消失とアセトアルデヒドの生成

温湯処理によりアセトアルデヒドが生成することは、掛下⁽⁴⁾も報告しているが、渋味の消失とアセトアルデヒドの生成を時間的に調査したものはないので、42°C の温湯に浸漬後 12 時間ごとに果実をとり出し、タンニン物質およびアセトアルデヒド含量を測定し第3図に示した。

その結果、渋味の消失とアセトアルデヒドの生成は非常に深い関係がみとめられ、アセトアルデヒドの生成につれて、タンニン物質含量は減少していた。そして、渋味が感じられなくなつた 36 時間以後にはアセトアルデヒド含量もほとんど増大しなかつた。

(4) 脱渋果中におけるアセトアルデヒドの分布

湯抜き脱渋した果実について Johansen の方法⁽³⁾により、アセトアルデヒドの分布を Histochemically にみたところ、アセトアルデヒド染色はタンニン細胞のみに限られた。したがって温湯脱渋中に生じたアセトアルデヒドはタンニン細胞に多く存在するのでないと思われる。

(5) アセトアルデヒドによる成熟果の脱渋

温湯脱渋は処理中に生成するアセトアルデヒドが直接脱渋に関係しているように思われたので、成熟した着盤ガキを 20%、15%、10%、5% のアセトアルデヒド液および 30% エチルアルコールで処理し、12 時間毎に果汁中のタンニン物質含量を測定した。その結果、第4図に示すように、アセトアルデヒドは一般に脱渋に用いら

第3図 温湯処理中における渋味の消失およびアセトアルデヒド生成量

第4図 種々の濃度のアセトアルデヒドが成熟した着盤の脱渋におよぼす影響

れている 30% エチルアルコールに比し脱渋作用が非常に強く、20% のアセトアルデヒドを用いると 12 時間以内、15% 液では 24 時間以内に脱渋した。

IV. 考 察

種々の方法で脱渋した果実中にアセトアルデヒドおよびアルコールが存在することについては多くの報告がある^(2,4,7,10)。脱渋中におけるアルコール、アセトアルデヒドなどの増大は、並河⁽⁹⁾も述べているように果実の無気呼吸の結果と思われるが、それら無気呼吸の中間生成物

の中、いかなる物質が脱渋に直接関係するのか、あるいはこれらの中間生成物は直接に脱渋には関係せず、中間生成物が果実内に増大したため、酵素の活性が高められ、その結果、タンニン物質の酸化が促進され、脱渋するかは明らかでなかつた。

本研究において、未熟な渋ガキを温湯処理をすると揮発性の中間生成物として、エチルアルコール、メチルアルコールおよびアセトアルデヒドが増大することをみとめた。次に、煮沸することにより非酵素状態となつた果実にこれらの物質を処理するとアセトアルデヒドのみが脱渋に有効で、エチルアルコール、メチルアルコールの脱渋作用は全然みとめられなかつた。このことは、無気呼吸の結果生ずる中間生成物の中アセトアルデヒドのみに脱渋作用があり、エチルアルコール、メチルアルコールは直接には脱渋作用のないことを示している。また、温湯脱渋においては、これら中間生成物が生じたために酵素の活性が高められ、その結果脱渋するのではなく、生じたアセトアルデヒドが直接脱渋に作用するのであらうと思われる。

温湯処理中における果実内アセトアルデヒドの生成と渋味の消失を時間的に測定した結果は、アセトアルデヒドの増大に伴つて脱渋がおこつており、脱渋果の組織化学的な観察の結果は、アセトアルデヒドがタンニン細胞内に多量に存在していた。これに加えて、成熟果をアセトアルデヒドで処理すると、30% エチルアルコールに比し非常に早く脱渋したが、これらの事実は温湯処理中に生成するアセトアルデヒドが直接脱渋作用のあることを裏付けていると思われる。

掛下⁽⁴⁾は試験管内の渋ガキの果汁に1滴のアセトアルデヒドを加えると5時間後に果汁が凝固し、渋味が消失することを認め、脱渋処理の際に生ずるアセトアルデヒドが渋の Polymerization を生じ脱渋するのであらうと報告し、伊藤⁽²⁾も渋ガキより抽出精製したカキタンニンがアセトアルデヒドを含む縮合剤と反応することをみとめ、縮合説は当を得たものであると述べている。本研究においては、温湯処理の結果生じたアセトアルデヒドがタンニン細胞内の物質に直接作用し脱渋するのであらうということはみとめられたが、アセトアルデヒドがタンニン細胞内のタンニン物質と結合しているのか、およびその反応が縮合であるかについては不明で、この点については研究を継続中である。

なお、成熟果をアセトアルデヒドにより脱渋すると、20% のアセトアルデヒドで12時間以内、15% で24時間以内と非常に早く脱渋するがアセトアルデヒドは特有の臭いがあるので、脱渋果は食用に適しなかつた。しか

しながら、処理方法についてさらに検討すれば、食品衛生法上の問題はあつたが、アセトアルデヒドによる脱渋が可能になるとも思われるので、この点についても研究を続けたい。

V. 摘 要

1. 42°C の温湯中に渋ガキを浸漬して脱渋すると、果実内にエチルアルコール、メチルアルコールおよびアセトアルデヒドの量の増大することが、ガスクロマトグラフィーによる測定の結果みとめられた。
2. 煮沸することによつて得た非酵素状態の果実を真空デンケーターに入れ、真空ポンプで減圧しそれぞれ少量のエチルアルコール、メチルアルコール、アセトアルデヒドおよび蒸留水を加え、窒素を入れ常圧にもどし、約12時間放置した区をつくると、アセトアルデヒドにより脱渋したが、エチルアルコール、メチルアルコール、蒸留水では全然脱渋しなかつた。
3. 42°C の温湯中に浸漬した果実のアセトアルデヒド含量およびタンニン物質含量を測定すると、アセトアルデヒドの生成にともなつて、渋味が消失した。
4. 温湯脱渋した果実のタンニン細胞は凝固しており、いわゆる凝固型となつていた。これにアセトアルデヒドの染色をすると、タンニン細胞のみが染まつた。
5. 成熟果をアセトアルデヒドにより脱渋すると非常に早く脱渋し、20% 液では12時間以内、15% 液では24時間以内に脱渋した。
6. 以上の結果、温湯処理による脱渋は、無気呼吸によつて生ずるアセトアルデヒドが、直接タンニン細胞内の物質に反応して、細胞内容を凝固させるため脱渋するものと思われる。

引用文献

- 1) HORWITZ, W. et.al. 1955. Methods of Analysis-A. O. A. C. George Banta Pub. Co.
- 2) 伊藤三郎. 1962. カキタンニンの化学的研究. 園試報告 B (1): 1-16.
- 3) JOHANSEN, D. A. 1940. Plant Microtechnique McGraw-Hill.
- 4) 掛下謹次郎. 1930. 二果実の貯蔵中及び成熟過程におけるアセトアルデヒド及びアルコール量の消長. 農及園. 5: 1151-1161.
- 5) 菊池秋雄. 1951. 果樹園芸学. 養賢堂.
- 6) 北川博敏. 1968. カキの脱渋および貯蔵に関する研究 (第1報) 脱渋果中のタンニン細胞の顕微鏡的観察. 園学雑. 37: 89-94.
- 7) 駒沢利雄・内田 泉. 1956. 柿の脱渋機構について. 農産技研誌. 3: 69-72.
- 8) 京都大学農芸化学教室. 1957. 農芸化学実験書. 産業図書.
- 9) 並河 功. 1935. 柿の脱渋現象に就いて. 農及園. 10: 269-276.
- 10) 樽谷隆之・真部正敏. 1957. 柿果実の利用に関する研究 (第1報) ビニール袋による柿脱渋. 貯蔵試験. 香大農学術報告. 8: 233-239.