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

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

Accumulation of Soluble and Insoluble Tannins during Fruit Development
in Nonstringent and Astringent Persimmon

Satoshi Taira, Naoko Matsumoto and Miki Ono

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

Summary

We examined the accumulation of soluble and insoluble tannins during fruit development in 'Jiro', a pollination-constant, nonstringent cultivar and 'Hiratanenashi', a pollination-variant, astringent parthenocarpic cultivar of persimmon. Soluble tannins were synthesized and had accumulated in the fruits of both cultivars by the second growth stage but 'Hiratanenashi' accumulated more tannins than 'Jiro' did. In 'Hiratanenashi' fruit, almost all of the tannins which accumulated during fruit development were in the soluble form; the total amount varied little after the second growth stage. In 'Jiro' fruit the proportion of insoluble tannins to total tannins was about half in the early stages of growth. A portion of insoluble tannins in 'Jiro' fruits could not be dissolved after the second growth stage. These results suggest that soluble tannins in 'Jiro' fruit are more apt to polymerize into the insoluble form than those in 'Hiratanenashi' fruit, but once they become insoluble, they do not readily become soluble again.

Key Words: astringency, fruit development, insolubilization, persimmon, tannins.

緒 言

渋ガキ果実の脱渋は、渋味の原因である可溶性タンニンが脱渋処理中に生成したアセトアルデヒドによって不溶化することによって起こる (Taira, 1996)。一方、完全甘ガキの脱渋は樹上で果実が発育中に起こる。これはアセトアルデヒドの蓄積とはほとんど無関係に進行するので、別のメカニズムによっているものと考えられている (米森, 1986)。

いずれにしても、カキ果実の脱渋は甘渋を問わず、可溶性タンニンが不溶性タンニンに変化することに特徴づけられる。しかし、果実の発育過程で実際にどれくらいの可溶性タンニンが生成し、どの程度の不溶化が起こっているのかについては松岡 (1928) の報告以外よく知られていない。

著者らは完全甘ガキの「次郎」と渋ガキの「平核無」を用いて果実の発育にともなう可溶性タンニンの生成と蓄積、ならびに果実内での不溶化の様相を調査した。その結果、松岡 (1928) の報告とはかなり異なる結果が得られたので報告する。

材料および方法

1. 供試材料

山形大学農学部実験圃場 (鶴岡市) 栽植の完全甘ガキ「次郎」と通常は完全渋ガキと相違ない無核の不完全渋ガキ「平核無」成木の果実を供試した。

調査は1995年に行った。供試樹の満開日は「次郎」が6月12日、「平核無」が6月11日であった。

2. 果実の発育調査

「次郎」は6月28日から11月28日まで、「平核無」は6月28日から11月10日まで約一週間おきに果実の横径と果皮色を測定した。測定はそれぞれの品種の供試樹からあらかじめ無作為に選んでラベルをつけておいた同じ果実25個を対象として行った。

果実の横径はデジタルノギス (ミットヨ, CD-15型) を用いて、果頂部の果皮色は農水省果樹試験場作成のカラータッチャート (「次郎」にカキ一般用, 「平核無」は「平核無」用) を用いて測定した。

3. 可溶性および不溶性タンニンの測定

果実発育の調査日ごとに両品種とも調査樹から無作為に6果を採取し、ヘタをはずして子房の重さを測定したのち、2果ずつ一組にして3反復で以下の測定を行った。

可溶性タンニン濃度の測定は、赤道部の果肉 5 g を用いて 80% MeOH で磨砕抽出したのち、Folin-Denis 法で行った (Taira, 1996)。

不溶性タンニンは、Taira・Ono (1997) の方法に準じて、可溶性タンニンを抽出したあとの残さを、1% HCl-MeOH (室温)、同 (40 °C で 30 分間)、同 (60 °C で 30 分間) および同 (80 °C で 30 分間) で順次抽出し、それぞれの上澄みに含まれるタンニンを Folin-Denis 法で測定した。

果実 1 個当たりのタンニン含量は、測定された果肉のタンニン濃度とあらかじめ測っておいた子房の重さから計算して求めた。

タンニンはタンニン酸換算とした。

結 果

1. 甘ガキ'次郎'果実の発育とタンニンの蓄積

'次郎'果実の横径および果皮色、可溶性タンニン濃度ならびに果実当たりの可溶性タンニン含量の経時的な変化を第 1 図に示した。果実発育の第 2 期は 9 月上旬から下旬と考えられた。着色は 9 月中旬から始まり、収穫期は 11 月中旬であった。可溶性タンニン濃度は測定開始時には約 4% であったが、8 月下旬まで急速に低下し、それ以降も緩やかに減少を続けた。9 月下旬以降果肉に渋味は感じられなくなった。果実当たりの可溶性タンニン含量は第 1 期の終り頃まで増加したが、それ以降は徐々に減少し、第 3 期に入った 10 月以降ほぼ横ばいとなった。

果実当たりの可溶性および不溶性タンニン含量の推移を第 2 図に示した。不溶性タンニン含量は第 2 期に入るまでしだいに増加し、特に 8 月中旬の果実には果実 1 個当たり 250 mg 前後に及ぶ不溶性タンニンが含まれてい

Fig. 1. Seasonal changes in fruit diameter (A), peel color (A), and the accumulation curves of soluble tannins in the flesh (B and C) in the nonstringent 'Jiro' persimmon fruit. Each datum point is a mean. Vertical bars in A indicate the SD (n=25) and those in B and C indicate the SE (n=3). If a bar is absent, it was smaller than the symbol.

Fig. 2. Changes in solubility of tannins remaining after extraction with 1% HCl in methanol at different temperatures with nonstringent 'Jiro' persimmon fruit. Values represent the means of three replicates.

た。ただし、9月中旬以降、不溶性タンニンの抽出量は可溶性タンニン含量の減少に伴うようにして減少した。なお、不溶性タンニンは果実の発育期間を通して1% HCl-MeOHの40℃および60℃の加熱抽出によって可溶化するものの割合が高かった。

2. 渋ガキ‘平核無’果実の発育とタンニンの蓄積

‘平核無’の場合、第2期は9月中旬から下旬と思われる。着色は9月中旬から始まり、10月末に収穫期を迎えた(第3図)。可溶性タンニン濃度は、測定開始時には‘次郎’と同程度であったが、その後ほぼ直線的に低下し、収穫期には1%程度になった。果実当たりのタンニン含量は第2期の初め頃まで増加して、2,000 mg弱となった。これは400 mg前後であった‘次郎’を大きく上回っていた。また、9月中旬以降はほぼ一定の値を保った。

果実あたりに含まれる不溶性タンニン含量は、発育期間を通して可溶性タンニンよりはるかに少なかった(第4図)。不溶性タンニン含量は可溶性タンニンの蓄積とともにしだいに増加したが、第2期以降はあまり変化しなかった。なお、不溶性タンニンは40℃の1% HCl-MeOHで加熱抽出されるものの割合が高く、‘次郎’の不溶性タンニンよりやや容易に可溶化する傾向があった。

考 察

松岡(1928)は完全甘ガキの‘富有’と完全渋ガキの‘四溝’を含むカキ4品種について果実発育中のタンニン

Fig. 3. Seasonal changes in fruit diameter (A), peel color (A), and the accumulation curves of soluble tannins in the flesh (B and C) in the astringent ‘Hiratanenashi’ persimmon fruit. Each datum point is a mean. Vertical bars in A indicate the SD ($n=25$) and those in B and C indicate the SE ($n=3$). If a bar is absent, it was smaller than the symbol.

Fig. 4. Changes in solubility of tannins remaining extraction with 1% HCl in methanol at different temperatures with astringent ‘Hiratanenashi’ persimmon fruit. Values represent the means of three replicates.

成分の変化を調査した。その結果、甘ガキ、渋ガキとも可溶性タンニンは果実が成熟するまで継続的に生成しており、完熟期に至ると‘富有’ではすべて不溶性タンニンに変化するのに対して、‘四溝’では約20%が可溶性のまままで存在し続けるという。つまり、‘四溝’でも約80%の可溶性タンニンは不溶化していることになる。北川(1970)もこの松岡の報告を拠りどころにして、未熟なときには渋い甘ガキ果実が成熟するにつれて渋くなくなるのは可溶性タンニンが何らかの理由で不溶化するためであり、渋ガキが成熟しても渋いのは可溶性タンニンのすべてが不溶性にならないためであろうと述べている。

本実験の結果はこれらの説明とは大きく異なっていた。すなわち、渋ガキ果実に含まれるタンニンは、成育期間を通してそのほとんどすべてが可溶性であること、また、甘ガキ、渋ガキとも可溶性タンニンの生成は果実発育の第2期の始め頃までには終了することが明らかになった。

実験の結果が異なった理由のひとつにタンニンの抽出方法の違いが考えられる。松岡(1928)は、可溶性タンニンは蒸留水によって煮沸抽出し、全タンニンは0.5~1.0%のNaOH溶液で煮沸抽出して、両者の差を不溶性タンニンとした。この方法ではおそらく、NaOH抽出液中に果肉組織に含まれるヘミセルロースやセルロースをはじめとするタンニン以外の物質も一部混入してくるものと考えられる。また、不溶性タンニンの一部は果肉を蒸留水で煮沸抽出する際に可溶化して、可溶性タンニンの画分に混入している可能性も高い。

可溶性タンニンの抽出には、現在、80% MeOHを抽出溶媒とする方法が最も一般的に用いられている(Ben-Arie・Sonego, 1993; Taira, 1996)。一方、不溶性タンニンの抽出法にはまだ検討すべき点があるが、現在よく用いられるのは1% HCl-MeOHによる室温あるいは加熱抽出である(Ben-Arie・Sonego, 1993; Oshidaら, 1996; Taira・Ono, 1997)。この方法で少なくとも人工脱渋を行った直後の果実からは不溶化したタンニンのほぼ全量を回収できる。しかし、人工脱渋後時間経過とともに褐変したタンニン細胞や完全甘ガキの凝固したタンニン細胞の不溶性タンニンを完全に可溶化することはできない(Oshidaら, 1996; Taira, 1996)。全タンニンの抽出法としてはこのほかに真部(1982)の0.5 N HClによる抽出法があり、渋ガキの人工脱渋後の全タンニンの測定に有効であるが、この方法でも完全甘ガキ果実の不溶性タンニンは完全に可溶化することができない(Tairaら, 1990)。

以上のことから、現時点で不溶性タンニンを再び可溶化することによって測定するには、本実験に用いたHCl-MeOHを抽出溶媒として室温および加熱抽出を行うのが適当であるといわざるを得ない。

完全甘ガキである‘次郎’の可溶性タンニンの蓄積と不

溶化についても新しい知見が得られた。すなわち、‘次郎’では果実内に生成した可溶性タンニンの一部が果実発育の早い時期からすでに不溶化し始めており、少なくとも第2期以降(もしくはそれ以前から)、1% HCl-MeOHで加熱しても抽出不可能な物質に変化しているものと考えられた。

原田ら(1990)は、完全甘ガキ果実の発育第1期の可溶性タンニン濃度の減少は単に果実の発育肥大による希釈効果のみによるのではなく、可溶性タンニンの蓄積と不溶化が関与していることを推察し、そのメカニズムに温度依存性があることを指摘している。本実験の結果も、‘次郎’の可溶性タンニンの一部が果実発育の早い時期から不溶化し始めることを示唆すると同時に、第2期以降可溶性タンニンの不溶化が徐々に進行するのと平行して、不溶化したタンニンの一部は再び可溶化することが極めて困難になることが明らかになった。

米森(1986)は、完全甘ガキのタンニン細胞は開花後20~30日で発育を停止し、70~80日(第2期の初め)後にはタンニン細胞の細胞壁に存在する多数の穴がふさがるという形態的变化が観察されることを報告している。同氏の調査は京都市で行われているので、本実験の結果と時期を直接比較するのは難しいが、開花後1か月頃から不溶性タンニンがかなりの割合で抽出されるようになったこと、さらに、第2期の初め以降に1% HCl-MeOHで加熱しても抽出できない不溶性タンニンが増加したことは、同氏の指摘するタンニン細胞に形態的变化が生じる時期とそれぞれほぼ一致しているものと考えられ、興味をもたれる。

ただし、米森(1986)は完全甘ガキ果実の可溶性タンニンは渋ガキに比べて比較的低分子の成分で構成されているために重合しにくく、アセトアルデヒドとも反応しにくいとし、それらの不溶化はタンニン細胞の発育停止後時間の経過とともに徐々に進行するのであろうと考察している。この点に関して本実験の結果からは、完全甘ガキ‘次郎’の可溶性タンニン、あるいは少なくともその一部は、‘平核無’の可溶性タンニンよりむしろ不溶化しやすい性質をもつと考えられた。しかも‘次郎’の可溶性タンニンはいったん不溶化すると再び可溶化しにくいものと思われた。完全甘ガキにおける真の意味での脱渋は、果実内に生成した可溶性タンニンの不溶化であると考えられることから、今後はこの点についての詳しい検討が必要であろう。

摘 要

完全甘ガキ‘次郎’と無核の不完全渋ガキ‘平核無’の果実の発育中の可溶性タンニンの生成と蓄積ならびに果実内における不溶化の様相を調べた。

可溶性タンニンは両品種とも果実発育の第2期の初め

頃まで果実内に生成・蓄積したが、蓄積量は‘平核無’の方が‘次郎’よりはるかに多かった。

‘平核無’のタンニンは発育期間を通してほとんどすべてが可溶性であり、果実当たりの全タンニン含量は第2期以降ほぼ一定の値を保った。一方、‘次郎’は発育の前期から全タンニン中に占める不溶性タンニンの割合が比較的高く、第1期の後半には約半分を占めた。また、第2期以降果実当たりの全タンニン含量が減少したことから、不溶化したタンニンの一部は本実験で用いた方法では抽出できなくなったものと考えられた。

以上のことから、‘次郎’の可溶性タンニンは‘平核無’に比べて容易に不溶化するが、いったん不溶化すると再び可溶化しにくいものと推察された。

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.
- 原田 久・板村裕之・平 智・鄭 国華. 1990. 異なる地域での甘ガキ‘次郎’の自然脱渋過程の解析. *園学雑.* 58 : 807-811.
- 北川博敏. 1970. カキの栽培と利用. p. 200-201. 養賢堂. 東京.
- 真部孝明. 1982. 脱渋前後におけるカキ全タンニンの定量について. *広島農短大報.* 7 : 79-85.
- 松岡伸助. 1928. 果實の生育に伴ふ化学的成分の變化に就て. *園藝試験場報告.* 10 : 1-26.
- Oshida, M., K. Yonemori, 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.
- Taira, S. and M. Ono. 1997. Reduction of astringency in persimmon caused by adhesion of tannins to cell wall fragments. *Acta Hort.* 436 : 235-241.
- Taira, S., M. Shimomura, S. Oba and S. Watanabe. 1990. Changes in soluble and total tannin content during fruit development and their relation to removal of astringency in Japanese persimmon (*Diospyros kaki* Thunb.). *Abstr. XXIII Int. Hort. Congr., 27 Aug.- Sep. 1990, Firenze, Vol. 2, no. 3279.*
- 米森敬三. 1986. カキ果実の脱渋性に関する研究. とくに甘ガキの自然脱渋について. *三重大学農学報.* 72 : 1-62.