果実および野菜類のタンニン成分

(第11報) キチンによるタンニンの吸着

中 林 敏 郎・牧 田 輝 夫

Studies on the tannins of Fruits and Vegetables

Part XI. Adsorption of tannins with chitin

TOSHIO NAKABAYASHI and TERUO MAKITA

The absorbability of tannin with chitin which is known as an insoluble agent, was studied. The tannin removing ability of chitin was little affected by pH in the range of pH 3-7, however its ability was reduced with the temperature increase. It was also reduced with the presence of sucrose and ethanol, however it was increased with the presence of sodium chloride.

When chitin was coated on celite, its absorption efficiency was greatly improved. Since chitin poorly absorbed low molecular polyphenolics, such as catechin and chlorogenic acid, but well absorbed ordinary tannin, the majority of tannin existed in fruits extracts were removed with chitin treatment and only the low molecular polyphenolics were left in the extracts as a residue. It is, therefore, supposed that chitin will be utilized as an astringency removing agent of fruit or vegetable juices.

Chitosan, the deacetylated product from chitin, showed stronger activity than chitin, however it is not recommended to use chitosan for practical purpose, since it was dissolved in an acidic solution pH less than 4 and did not precipitate tannin.

(Received Oct. 28, 1971)

果汁や果実酒の品質低下の原因となるポリフェノール類の除去剤にはいくつかの性質が要求されるが、その中でもとくに添加した除去剤が食品中に残留しないことが重要で、この点から食品用のポリフェノール除去剤としては水溶性のものよりも不溶性の方が望ましい。

このための除去剤としてはポリクラーラル AT (不溶性ポリビニルピロリドン) が知られているが、これはさきに明らかにしたようにカテキンやアントシアンなどの低分子ポリフェノールはよく吸着除去できるが、タンニンはその分子量が大きくなるほど吸着力が低下し、タンニン除去の目的には適しない¹⁾。

不溶性でしかもタンニン吸着能を有する物質として、さきにメチルセルロースの除タンニン能を検討した際²⁾、セルロースがわずかではあるがタンニンを吸着することを知った。このことからセルロースと構造類似で不溶性の天然高分子物質であるキチンはさらに強いタンニン吸

着能を有するのではないかと予想して実験を行なった。その結果キチンがほぼ実用的な除タンニン能を有することを知ったので、その結果を報告する。

実 験 方 法

1. 供 試 材 料

成書³⁾にしたがいカニ甲羅粉末を塩酸分解後、精製をくりかえしてキチンを調製し、これをアルカリで脱アセチルしてキトサンとし、それぞれ篩分して白色粉末を得た。また各種の低分子ポリフェノール、タンニンおよびタンニン抽出液は前報¹⁾のものを使用した。

2. 除タンニン率の測定法

キチンが不溶性粉末であるのでタンニンの吸着速度を知るために、60メッシュ以上および以下のキチン粉末それぞれ 50 mg を、0.1% のタンニン酸を含む McIlvain 緩衝液 (pH 4.5) 12.5 ml に加え、30° で振盪したとき

* 静岡大学農学部農芸化学科 (静岡県磐田市見付 4,300)

Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Iwata-shi, Shizuoka-ken.

第1図 キチンのタンニン吸着速度

の除タンニン率の経時変化を追跡して第1図の結果を得た。

この結果に基づき除タンニン率の測定法を次のように定め、とくにことわらない限りこれを標準条件とした。すなわち 60メッシュ以上のキチン粉末 50mg を 2.5ml の水に懸濁し1時間後に pH 4.5 の McIlvain 緩衝液 5ml と 0.25% タンニン酸溶液 5ml を加え、室温で振盪する。2時間後に遠心分離して上澄液中の残存タンニン量を測定する。タンニンの定量は Folin-Denis 法で行ない、タンニンの (添加量-残存量/添加量)×100% をもって除タンニン率とした。

実験結果

1. pH と緩衝液の種類の影響

3種類の緩衝液を用いた際の除タンニン率の pH 曲線は、第2図に示すように pH 3~7 の間でほぼ安定した

第2図 キチンとキトサンの除タンニン率 pH 曲線

- A: キチン……McIlvain 緩衝液
B: // ……酢酸-酢酸ソーダ緩衝液
C: // ……コハク酸-カセイソーダ緩衝液
D: // ……リンゴジュース
E: キトサン……McIlvain 緩衝液

第3図 温度による除タンニン率の変化

タンニン吸着が行なわれるが、緩衝液の種類によって曲線の形状にかなりの相違がみられる。そこで実用上のことを考慮して、塩酸とカセイソーダとで pH を変化させたリンゴ透明果汁を用いたときの pH 曲線を描いたところ、McIlvain 緩衝液の場合とよく類似した曲線を得たことから、従来通り pH 4.5 の McIlvain 緩衝液を使用することにした。

2. 温度と共存物の影響

温度の影響は第3図に示したように高温になるほど除タンニン率は低下する。また共存物の影響は第4図にみ

第4図 共存物による除タンニン率の変化

第5図 キチン量とタンニン濃度による除タンニン率の変化
()内：タンニン酸濃度

られるように、食塩は吸着を促進し、蔗糖とエタノールは阻害した。

3. タンニン濃度の影響

タンニン酸の濃度を0.05~1.0%に、キチン量を12.5~125mgに変えて、相互に組合わせたときの除タンニン率の変化は、第5図に示したようにキチン量の相対的な増加に伴って除タンニン率が向上する。しかし前報¹⁾の不溶性ポリビニルピロリドン(PVPi)と同様にキチンも不溶性であるので、タンニンとキチンの濃度比と除タンニン率との間には、水溶性除タンニン剤の場合のような一定の関係は成立しない。

またキチン1gあたりの吸着タンニン酸量の変化は、第6図のように0.6%のタンニン濃度のときに最高となり、それ以上の濃度ではかえって減少がみられる。さき

第6図 キチン1g当りの吸着タンニン酸量の変化
()内：タンニン酸濃度

第7図 キチンの塩酸処理による除タンニン率の変化

にPVPiのタンニンの吸着はタンニンの分子が大きいほど減少することを明らかにしたが、タンニン酸もその濃度が0.6%以上になると、タンニン酸分子が相互に会合して大きなミセルを形成するために、PVPiと同様な理由で除タンニン率が減少したものと考えられる。

4. キチンコーティングセライトの効果

第1図にみられるように、キチンによる除タンニン率はキチン粒子の表面積の大小に支配されるから、キチンを薄膜にすればその効果はさらに向上すると考えられる。そこでキチンでコーティングしたセライトを調製したが、その際、溶解に用いる濃塩酸によってキチンが分解することが考えられるので、まずその影響を検討し

第1表 キチンコーティングセライトによるタンニン酸の吸着

コーティング キチン含量 *添加量 g/12.5ml	4%			2%			1%			0.5%			0.2%		
	** キチン量 (mg)	除タンニ ン (%)	***吸着 タンニン 量 (mg)	** キチン量 (mg)	除タンニ ン (%)	***吸着 タンニン 量 (mg)	** キチン量 (mg)	除タンニ ン (%)	***吸着 タンニン 量 (mg)	** キチン量 (mg)	除タンニ ン (%)	***吸着 タンニン 量 (mg)	** キチン量 (mg)	除タンニ ン (%)	***吸着 タンニン 量 (mg)
0.025	1.0	5.1	638												
0.0625	2.5	9.6	480	1.25	5.8	580									
0.125	5.0	16.2	405	2.5	11.9	595	1.25	3.6	340						
0.25	10.0	30.1	376	5.0	22.4	560	2.5	11.3	565	1.25	5.2	520			
0.5	20.0	45.0	141	10.0	34.8	435	5.0	19.4	485	2.5	8.3	415	1.0	6.6	825
1.0				20.0	53.9	337	10.0	33.5	439	5.0	15.8	395	2.0	9.8	613

*: キチンコーティングセライト量, **: 添加したキチンコーティングセライトに含まれるキチン量

***: キチン 1g あたりの吸着タンニン酸量

第2表 キチンの除タンニン能

タ ニ ニ ン	除タンニン率 (%)
没 食 子 酸	1
葎 ア ント シ ア ン	3
(+)-カ テ キ ン	0
ク ロ ロ ゲ ン 酸	3
ゴ ボ ウ タ ン ニ ン	27
タ ン ニ ン 酸	46
ドン グ リ タ ン ニ ン	38
レ ン コ ン タ ン ニ ン	34
ク リ タ ン ニ ン	36
カ キ タ ン ニ ン	18

た。

キチン 1g を 50 ml の濃塩酸に溶解, 1時間ごとにその 10 ml をとってセライト 2.5 g に吸着させ, これを 100 ml のメタノール中に投内してキチンを不溶化させる。沈澱はメタノール, ついで水で洗って風乾し, その 0.5 g (キチン 40 mg を含む) を 0.1% のタンニン酸液 (pH 4.5) 10 ml に添加して除タンニン率を測定した。対照にはキチン 40 mg とセライト 0.46 g を使用した。その結果は第7図に示すように1時間以上の塩酸処理で除タンニン率が低下し始めるので, 塩酸処理は1時間と定めた。

次にキチンのコーティング量の影響をみるために, 0.002~0.04% のキチンでコーティングしたセライトを, 0.1% タンニン酸溶液 (pH 4.5) 12.5 ml に添加したときの除タンニン率と, キチン 1g あたりの吸着タンニン酸量の変化を第1表に示した。この結果からコーティングされたキチン量が少いほど除タンニン率は低下するが, 吸着タンニン量は逆に増大に最高 825 mg にも達することがわかる。したがって同一量のキチンを使用する場合にはセライトにコーティングした方がより有効である。

5. タンニンの種類の影響

標準条件で各種のタンニンおよび低分子ポリフェノールの除タンニン率を測定した結果を第2表に掲げた。この表からキチンは PVPi と異なり低分子ポリフェノールはほとんど吸着せず, またカキタンニンのよ

第8図 キチン処理によるタンニン酸の変化

(タンニン濃度 0.1%, pH 4.5)

G: gallic acid G': mm-trigallic acid
G': m-gallic acid T: tannin

第9図 キチン処理によるブドウ抽出液のタンニンの変化
(0.1%, pH 4.5)

C: chlorogenic acid D: (+)-catechin
E: (-)-epicatechin T: tannin

第10図 キチン処理によるビワ抽出液のタンニンの変化
(0.1%, pH 4.5)

第11図 キトサン、キチン、セルロースの
除タンニン率曲線
(タンニン酸 0.1%, pH 4.5)

うな著しく高分子のタンニンを除いて、通常のタンニンをよく吸着することができ、むしろ水溶性の除タンニン剤に近い除タンニン能を有していることがわかる。

6. タンニン抽出液のキチン処理

上記の結果から各種のポリフェノールを含むタンニン抽出液をキチンで処理すれば、高分子のタンニンが除去されて低分子ポリフェノールは残留すると予想される。これを確かめるために前報¹⁾に従ってタンニン酸、ブドウおよびビワの抽出液をキチンで処理した際の、除タンニン率および構成ポリフェノールの変化を検討した。その結果は第8～10図にみられるように渋味を呈するタンニンの大部分を除去することができた。

7. キトサンによるタンニン吸着

標準条件でのキトサンの除タンニン能をキチンやセルロースと比較すると、第11図に示すように最も強い。これは千手⁴⁾も述べているように、キトサンの高分子電解質としての効果に加わったためと考えられる。しかしその除タンニン率pH曲線は、第1図にみられるように同じ理由でpHの影響を強く受け、とくにpH4以下では溶解して沈澱を生じないことから、果汁などの除タンニン剤としての実用性は乏しい。

以上の実験結果から、キチンは果汁などの除タンニン剤として充分実用性があり、さらに低分子ポリフェノール吸着能の強いPVPiと併用すれば、すべてのポリフェノール成分をほぼ完全に除去することも可能となる。

要 約

不溶性除タンニン剤としてのキチンのタンニン吸着能を検討した結果を要約すれば次のようである。

(1) 除タンニン率はpH3～7の間ではpHの影響をあまり受けないが、高温ほど低下する。また食塩は吸着を促進するが、蔗糖とエタノールは阻害する。

(2) キチン量の相対的な増加に伴って除タンニン率は増加するが、水溶性除タンニン剤にみられたような一定の関係は成立しない。

(3) キチンをセライトにコーティングすると除タンニンの効率が向上する。

(4) キチンは低分子ポリフェノールをほとんど吸着せず、通常のタンニンをよく吸着するので、タンニン抽出液をキチン処理すると渋味のあるタンニンの大部分が除かれる。

(5) キトサンの除タンニン能はキチンよりも大きい。が、キトサンは pH 4 以下で溶解するので実用には適しない。

文 献

- 1) 中林敏郎：食品工誌，19，84 (1972)。
- 2) 中林敏郎・牧田輝夫：食品工誌，18，28 (1971)。
- 3) 阿武喜美子・瀬野信子：日本化学会編「実験化学講座 23，生物化学 I」(丸善)，p. 334 (1957)。
- 4) 千手諒一：「コロイド滴定法」，(南江堂)，p. 1~6 (1969)。

(1971年10月28日受理)