

可溶性カキタンニンの化学反応性を利用した カキ洋菓子の製造

鶴永陽子^{1*}, 高橋哲也¹, 山下稚香子¹, 鈴木秀規², 牧 慎也³,
松崎 一⁴, 近重克幸⁴, 生田千枝子⁴, 松本敏一⁵

(¹ 島根大学教育学部, ² 広島文教女子大学人間科学部, ³ 新居浜工業高等専門学校,
⁴ 島根県農業技術センター (島根県産業技術センター), ⁵ 島根大学生物資源科学部)

原稿受付 平成 23 年 3 月 23 日; 原稿受理 平成 24 年 2 月 4 日

Manufacturing of Western-style Persimmon Confectionery by Using the Chemical Reactivity of Soluble Persimmon Tannins

Yoko TSURUNAGA^{1*}, Testuya TAKAHASHI¹, Chikako YAMASHITA¹,
Hidenori SUZUKI², Shinya MAKI³, Hajime MATSUZAKI⁴,
Katsuyuki CHIKASHIGE⁴, Chieko IKUTA⁴ and Toshikazu MATSUMOTO⁵

¹*Faculty of Education, Shimane University, Shimane 690-8504*

²*Faculty of Human Science, Hiroshima Bunkyo Women's University, Hiroshima 731-0295*

³*Niihama National College of Technology, Ehime 792-8580*

⁴*Shimane Agricultural Technology Center, Shimane 693-0035*

(Shimane Institute for Industrial Technology 690-0816)

⁵*Faculty of Life and Environmental Science, Shimane University, Shimane 690-8504*

We manufactured Western-style persimmon jelly-like confectionery, using soy milk and persimmon paste, to examine the characteristics of Western-style persimmon confectionery prepared from local ingredients, and to make use of the reactivity between soluble persimmon tannin and protein materials. The soy milk was combined with astringent persimmon paste or persimmon paste from which the astringency had been removed. The taste, quality, physical properties, and soluble tannin contents of the two types of confectionery were compared. The confectionery prepared with non-astringent persimmon paste showed an unappealing color and poor texture, whereas that prepared with the astringent paste showed a good color, good texture, and good sensory evaluation. In addition, the confectionery prepared with astringent persimmon paste showed no syneresis (liquid separation from the gel), which is a problem for this type of product. These results suggest that mixing astringent persimmon paste with soy milk would make it possible to manufacture high-quality Western-style persimmon confectionery.

Keywords : astringent persimmon 渋ガキ, soluble persimmon tannin 可溶性カキタンニン, protein タンパク質, astringent persimmon paste 未脱渋ペースト, physical properties 物性, sensory evaluation 官能評価

* To whom correspondence should be addressed
E-mail : ytsurunaga@edu.shimane-u.ac.jp

1. 緒言

島根県、鳥取県などで栽培されている渋ガキの‘西条’は、糖度が極めて高く、食感も良いことから市場での評価が高い品種である¹⁾。しかし、渋ガキの主要品種である‘平核無’や‘刀根早生’に比べ樹上および収穫後の軟化が早い。これらの軟化果実や小玉果実は規格外として廃棄されているが、その量は全収穫量の2割～3割を占めるため、有効利用が望まれていた。しかし、渋ガキを食品として利用するためには、アルコール法、ドライアイス法などにより脱渋する必要がある上に、脱渋しても加熱処理で渋が戻る(復渋)ため、加工食品への利用は限定されていた。

そこで著者らは、渋ガキの渋み成分である可溶性カキタンニンとタンパク質との反応を食品加工に応用することを試みた。可溶性カキタンニンは、非常に多くのヒドロキシル基を持つ分子構造であるため、タンパク質との化学反応性が高く、日本酒のおり下げ剤などに活用されてきた。最近では、可溶性カキタンニンのゲル化作用を利用した化成食品素材の開発²⁾、金属との反応性を利用した産業廃棄物からの貴金属回収³⁾、タンパク結合性を利用した排泄物処理法の改善及びバイオマスの有効活用に関する研究⁴⁾がなされ、産業界における新たなカキタンニンの利用法が検討されている。また、松崎は、脱渋処理をした渋ガキペースト(以下、脱渋ペースト)に大豆粉末を添加すると、加熱処理を施しても復渋しない⁵⁾ことを確認しているが、ざらつきが生じるため食品加工現場では実用化されていない。さらに、金井らは、渋ガキから調製した渋ガキエキスで豆乳カードを製造できることを明らかにしたが⁶⁾、西条ガキの収穫時期は短期間であるため、エキスを調製する時間と手間がない上に、エキスを使用した場合はカキらしさが損なわれるという課題もあった。

そこで、本研究では、西条ガキのペーストを用い、ざらつきを抑制するためにタンパク素材として豆乳を使用した。また、未脱渋ペーストと、対照としてドライアイス法で脱渋後に磨砕処理したペーストに豆乳などの副素材を加えてゼリー風カキ洋菓子を試作し、両者の脱渋および加熱殺菌後の復渋程度(可溶性カキタンニン含量)、品質および物性などを比較した。その結果、可溶性カキタンニンと豆乳を混合し磨砕処理した場合、可溶性カキタンニンの脱渋効果および復渋防止効果があるだけでなく、脱渋ペーストには見られなかった物性、品質などを向上させる効果があることを新たに見出したので報告する。

2. 実験方法

(1) 材料

供試材料には、平成19年11月に島根県農業技術センター(島根県出雲市)で適期に収穫されたカキ‘西条’の

奇形果、軟化果実などの規格外果実を用いた。未脱渋カキペーストには、収穫後1昼夜冷蔵庫(10℃)で保管した規格外果実を用いた。脱渋カキペーストには、収穫後、直ちに室温下で3日間かけてドライアイス脱渋法⁷⁾により脱渋した規格外果実を用いた。脱渋処理は室温条件下で行った。1果実当たりの重量は150～200gであった。

(2) ペースト調製方法およびペースト分析方法

脱渋および未脱渋のカキについて、ヘタおよび種子を取り除いたあと、4つ切りにし、さらに数ミリ程度にスライスし、皮ごと1000ml容量のオスターブレンダー(SUN BEAM OSTER社製, Osterrizer 16-speed)で均一になるまで約2分間磨砕した。磨砕処理は加水せずに行った。以下、ドライアイス法で脱渋した後にペースト化したものを脱渋ペースト、脱渋処理を行わずにペースト化したものを未脱渋ペーストとした。また、ペーストのBrix度については糖度計(ATAGO社製, PAL-J)を、pHについてはpH計(Eutech社製, pH510)を用いて測定した。

(3) ゼリー風カキ洋菓子製造方法

製造工程を図1に示す。脱渋もしくは未脱渋ペースト200gに豆乳150gを添加して1000ml容量のオスターブレンダーを用いてミキシングした。豆乳は、石見食品株式会社(島根県浜田市)製の市販品を使用した。さらに、砂糖を100g、ゲル化剤(イナゲル AP-120S, 伊那食品製)15g、水535gを添加して全重量を1,000gに調製した。以上の材料を十分に攪拌後、プラスチック製のプリンカップ(100ml)に100gずつ充填してパックシーラー((株)シンワ機械製 SN-1A)でシールした。次に、ウォーターバスにシールしたプリンカップを倒れないように入れて重しをし、加熱殺菌を80℃で30分間行った。その後、

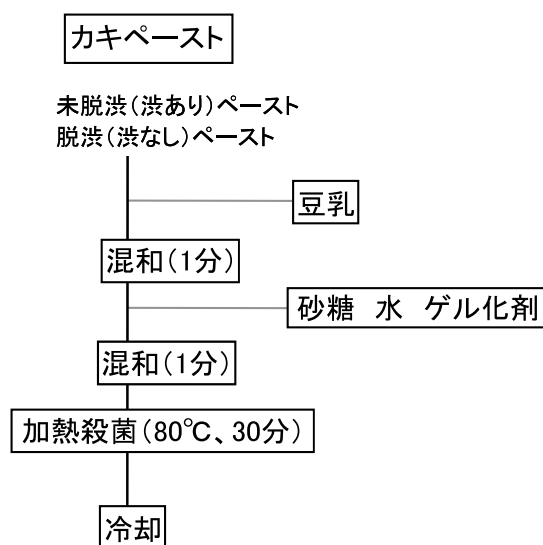


図1. カキ洋菓子の製造方法

表 1. 原料カキペーストの特性

	水分 (%)	Brix 度	pH	L*	a*	b*	彩度
脱渋ペースト	80.1 ± 0.1	18.4 ± 0.3	6.0 ± 0.0	39.8 ± 1.0	13.6 ± 0.5	30.7 ± 1.2	33.6 ± 1.1
未脱渋ペースト	81.0 ± 0.2	17.4 ± 0.1	5.7 ± 0.1	54.5 ± 1.3	8.7 ± 0.3	34.9 ± 1.3	36.0 ± 1.3
t 検定	ns	ns	*	**	**	**	*

平均値±標準偏差 (n=3)

*は5%で、**は1%水準で有意差があることを示す

水中にて放冷し、ゼリー風カキ洋菓子を得た。1処理区につき3回ずつ調製した。

(4) 水分測定方法

ペーストの水分は、減圧加熱・乾燥助剤法 (70℃, 5時間) で測定した。

(5) 顕微鏡観察

aigo社製デジタル顕微鏡 DMS012 を使用し、40倍で観察した。

(6) 可溶性カキタンニンの測定方法

カキ洋菓子 5g に、80%メタノール溶液を添加して磨砕後、100 ml に定容し、No.2 の濾紙 (ADVANTEC) でろ過して試料液を得た。試料液を適宜希釈し、フォーリン・チオカルト試薬を用いたフォーリン法⁸⁾で可溶性カキタンニン量を測定した。値は100g当たりの (+) - カテキン相当量 (mg/100g Fresh Weight, 以下 mg/100g FW) で表した。

(7) 物性の測定

測定値に自重が影響することを考慮し、プリンカップに入れたまま、クリープメーター (YAMADEN 社製 RE2-3305B) を用いて測定した。測定条件は、丸山らの方法に従い⁹⁾ No3 (2 cm 径) の円筒形プランジャーを用い、速度 10 mm/sec, 測定歪率を 70% と設定し、破断応力、破断エネルギー、破断歪率を求めた。測定時のカキ洋菓子の中心温度は約 6℃であった。1処理区につき、9個のカキ洋菓子を測定した。

(8) 離水量の測定

プリンカップからゼリー風カキ洋菓子をシャーレに取り出し、0, 30, 60, 90, 120, 180, 240分後の離水量を測定した。離水量は、シャーレに浸出した水をパスツールピペットを用いて回収し、重量測定することにより求めた。測定には1処理区につき3個のカキ洋菓子を使用した。

(9) 色調の測定

色差 (L*, a*, b*) および彩度は島津製作所製分光光度計 UV-3100 で測定し、カラー解析ソフト (P/N206-65207) により算出した。その際、スリット幅 2.0 nm, サンプリングピッチ 0.5 nm の条件とし、硫酸バリウムを標準白色物質としてベースライン補正を行った。

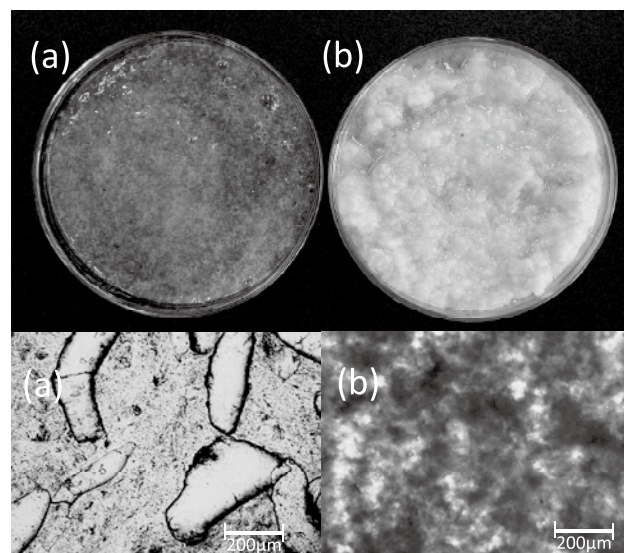


図 2. 脱渋ペースト (a) および未脱渋ペースト (b) の写真 (上) およびペーストのデジタル顕微鏡画像 (下)

顕微鏡は aigo 社製デジタル顕微鏡 DMS012 を使用し、倍率 40 倍で観察した。

(10) 官能評価

官能試験に熟練した島根県農業技術センター職員 10 人による官能評価を実施した。外観、色、表面のなめらかさ、味、食感、については「良い」を 5 点とし、「普通」を 3 点、「悪い」を 1 点とするスコアリング方式を採用した。ざらつきについては「全くない」を 5 点とし、「多くある」を 1 点とした。弾力性およびカキの風味については「ある」を 5 点とし、「普通」を 3 点、「ない」を 1 点として 5 段階評価とした。

(11) 統計方法

統計ソフト winSTAT を使用して t 検定を行った。

3. 結果

(1) ペーストの特性

脱渋ペーストおよび未脱渋ペーストの水分含量、Brix 度、pH、L*, a*, b* および彩度を表 1 に、写真および顕微鏡写真を図 2 に示した。脱渋処理を行うことにより、L* 値および a* 値が低下し、pH、b* 値および彩度は上昇した。水分含量および Brix 度については有意差が認められなかった。また、未脱渋ペーストは磨砕処理によって容易

表 2. カキ洋菓子の色調

カキ洋菓子	L*	a*	b*	彩度
脱渋ペースト	48.4 ± 1.6	2.7 ± 0.1	13.4 ± 0.1	13.8 ± 0.3
未脱渋ペースト	60.7 ± 0.3	4.7 ± 0.1	11.0 ± 0.1	11.9 ± 0.1
t 検定	**	**	**	*

平均値±標準偏差 (n=3)

* は 5% で, ** は 1% 水準で有意差があることを示す

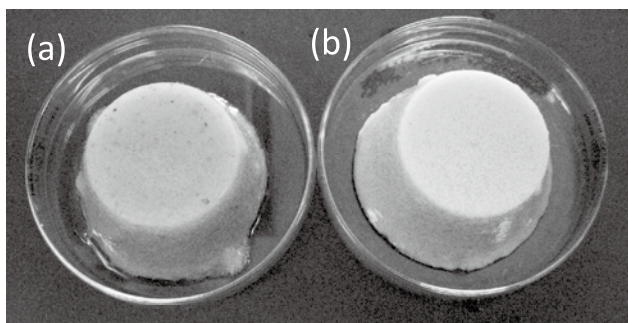


図 3. 脱渋ペースト (a) および未脱渋ペースト (b) を用いたカキ洋菓子の写真

にペースト状にはなったものの、果肉同士の凝集および離水現象が認められた (図 2)。さらに、脱渋ペーストのみ顕微鏡写真で棒状のものが複数観察された (図 2a)。

(2) ゼリー風カキ洋菓子の色調および性状

ゼリー風カキ洋菓子の色調を表 2 に、写真を図 3 に示した。脱渋ペーストで製造したカキ洋菓子の顕微鏡写真には、ペーストで観察された棒状のものが確認された (データ省略)。明るさを示す L* 値の結果は、脱渋ペーストで作成したカキ洋菓子の値が 48.4 であったのに対し、未脱渋ペーストでは 60.7 と、未脱渋ペーストを用いた方が明るい色調のカキ洋菓子となった (表 2)。

(3) ゼリー風カキ洋菓子の離水量

開封後、経時的に離水量を測定した結果を図 4 に示した。脱渋ペーストを使用した場合の 30 分後の離水量は 4.1 g、60 分後が 6.2 g で、240 分後には 9.2 g にも達した。しかし、未脱渋ペーストを用いた場合は開封して 240 分経過しても離水が全く認められなかった。

(4) 可溶性カキタンニン含量

原料であるカキペーストとその配合割合 (20%) から推察される可溶性カキタンニン含量およびカキ洋菓子の可溶性タンニン含量を表 3 に記した。原料のカキペーストの可溶性カキタンニン含量は、脱渋ペーストが 30.0 mg/100 g FW であるのに対し、未脱渋ペーストは 711.3 mg/100 g FW であった。一方、脱渋ペーストもしくは未脱渋ペーストを用いて製造したカキ洋菓子の可溶性カキタンニン含量は、それぞれ 11.0、12.4 mg/100 g FW で両

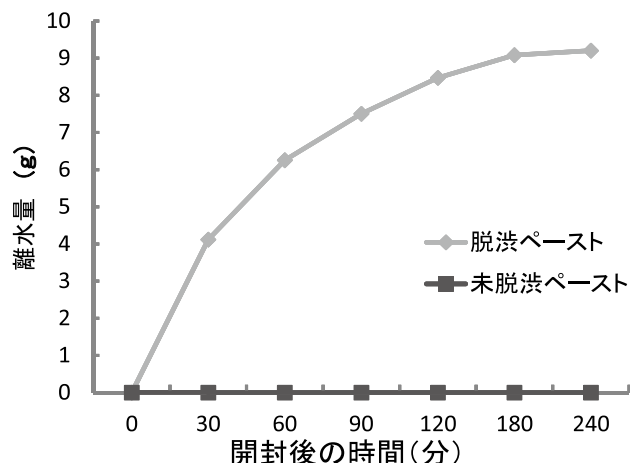


図 4. カキ洋菓子の離水量の比較

プリンカップからカキ洋菓子をシャーレに取り出し、経時的に離水量を測定した (縦棒は標準偏差 n=3)。

者の差異はほとんど無かった。

(5) 物性測定の結果

表 4 にカキ洋菓子の物性の測定結果を示した。未脱渋ペーストを用いた方が、脱渋ペーストを使用したカキ洋菓子よりも破断応力、破断エネルギーおよび破断歪率の数値が高かった。

(6) 官能評価

官能検査では、未脱渋ペーストを用いたカキ洋菓子の方が脱渋ペーストを用いたものに比べて外観、色、表面のなめらかさ、味、食感、ざらつき、弾力性およびカキの風味の全項目について優れた評価が得られた (表 5)。特に、未脱渋ペーストを用いたカキ洋菓子では、表面のなめらかさ、ざらつきおよび弾力性の項目で 4.0 点を超える高い評価となった。また、脱渋ペーストを使用したカキ洋菓子は、弾力性およびざらつきの項目が著しく低かった。

4. 考 察

(1) 脱渋および未脱渋ペースト

一般的に果実は、成熟に伴ってセルロースの分解、ペクチンの可溶化による果肉の軟化が進むことが知られている。渋ガキの脱渋処理は成熟を促進させることから、パー

表 3. 原料カキペーストおよびカキ洋菓子の可溶性カキタンニン含量 (mg/100 g FW)

原料	原料カキペーストの 可溶性カキタンニン含量	〔配合割合 (20%) から 計算上推察される 可溶性カキタンニン量〕	製造した柿洋菓子の 可溶性カキタンニン含量
脱渋ペースト	30.0 ± 0.6	〔 6 142 〕	11.0 ± 0.1
未脱渋ペースト	711.3 ± 4.5		12.4 ± 0.8
t 検定	**		ns

測定はフォーリン法で、80% メタノール抽出。
 平均値±標準偏差 (n=3)

* は 5% で, ** は 1% 水準で有意差があることを示す

表 4. カキ洋菓子の物性評価

	破断応力 (Pa)	破断エネルギー (J/m ³)	破断歪率 (%)
脱渋ペースト	1004.4 ± 155.2	53.1 ± 9.6	9.7 ± 0.7
未脱渋ペースト	3858.6 ± 763.6	411.8 ± 142.1	20.1 ± 3.0
t 検定	**	**	**

YAMADEN 社製 RE2-3305B を使用, No3 (2 cm 径) の円筒形プランジャー, 速度 10 mm/ sec,
 測定歪率を 70% と設定した。

平均値±標準偏差 (n=9)

* は 5% で, ** は 1% 水準で有意差があることを示す

表 5. カキ洋菓子の官能評価

原料	外観	色	表面の なめらかさ	味	食感	ざらつき	弾力性	カキの風味
脱渋ペースト	1.8 ± 0.4	1.7 ± 0.5	1.3 ± 0.5	1.9 ± 0.3	1.9 ± 0.7	1.6 ± 0.7	1.3 ± 0.5	1.9 ± 0.7
未脱渋ペースト	3.6 ± 0.7	3.3 ± 0.7	4.3 ± 0.6	3.9 ± 1.0	3.0 ± 0.8	4.0 ± 0.7	4.9 ± 0.3	3.0 ± 0.8
t 検定	**	**	**	**	**	**	**	**

外観, 色, 表面のなめらかさ, 味, 食感については「良い」を 5 点とし, 「普通」を 3 点, 「悪い」を 1 点とした。

ざらつきについては「全くない」を 5 点とし, 「多くある」を 1 点とした。

弾力性およびカキの風味については「ある」を 5 点とし, 「普通」を 3 点, 「ない」を 1 点として 5 段階評価とした。

平均値±標準偏差 (n=10)

* は 5% で, ** は 1% 水準で有意差があることを示す

ストの性状が脱渋処理の有無で大きく異なっただと思われる。図 2 の顕微鏡写真 (a) には棒状のものが多く見受けられる。これは大きさとサフラニン溶液に染まったことから判断して, 導管細胞ではないかと思われるが, 図 2 の顕微鏡写真 (b) には棒状の物体が認められず果肉の固まりが散在している。未脱渋ペーストは, 磨砕処理で容易にペーストにはなるものの, 磨砕直後に果肉同士が凝集し, 果汁と分離する性質を有していた。導管細胞は凝集した果肉に包まれ, 顕微鏡では観察されなかったものと思われる。

(2) ゼリー風カキ洋菓子

脱渋ペーストと未脱渋ペーストを用い, ペースト以外の材料および製造方法は同一の条件にしてカキ洋菓子を試作したところ, 両者にはいくつかの相違点があった。

渋味の程度は可溶性カキタンニン含量と高い相関関係に

あるため¹⁰⁾, 脱渋および加熱による復渋の程度は可溶性カキタンニン含量を測定することで把握できる。原料のカキペーストの可溶性カキタンニン含量は, 未脱渋ペーストが 711.3 mg/100 g FW で, 脱渋ペーストは 30.0 mg/100 g FW であった。ドライアイス法による脱渋処理で, 渋味成分である可溶性カキタンニンの大部分が不溶化したことが確認された。渋ガキにおける渋味の閾値は, 可溶性カキタンニン含量 50 mg/100 g FW 以上¹⁰⁾ とされているが, 本実験で供した未脱渋ペーストの可溶性カキタンニン含量は, その値を大幅に超えており, そのままでは食することが出来ないほど強い渋味を呈していた。しかし, 未脱渋もしくは脱渋ペーストを用いて製造したカキ洋菓子の可溶性カキタンニン含量は, それぞれ 12.4, 11.0 mg/100 g FW で両者の差異はほとんど無く, 両者とも渋味もなかった。

渋ガキの場合、脱渋処理の有無にかかわらず、ゼリーの標準的な加熱殺菌処理である 80℃、30 分の加熱処理を施すと復渋（可溶性タンニン値が上昇）するが、本実験ではどちらのカキ洋菓子についても復渋は認められなかった。また、渋ガキペーストの重量割合が、試作カキ洋菓子における全重量の 20% であることからすると、未脱渋ペーストおよび脱渋ペーストを用いて製造したカキ洋菓子には、計算上 142 mg/100 g FW および 6 mg/100 g FW 程度の可溶性カキタンニンが含有すると推察される。前述したとおり、可溶性カキタンニンはタンパク質と強固に結合する性質を有することから、未脱渋ペースト中の可溶性カキタンニンとカキ洋菓子を製造する際に添加した豆乳中のタンパク質との間で複合体が形成され、可溶性カキタンニンが不溶化したことに起因すると考えられた。また、表 3 の脱渋ペーストを使用したカキ洋菓子では推論値 (6.0 mg/100 g FW) よりもカキ洋菓子 (11.0 mg/100 g FW) の値が高くなっている。フォーリン・チオカルト法を用いた可溶性タンニンの分析値には、タンパク質が影響する。前述どおり未脱渋ペーストのカキタンニンは可溶性の状態で存在することから、未脱渋ペーストを用いたカキ洋菓子の場合、豆乳中のタンパク質は可溶性カキタンニンと強固な複合体を形成している。一方、脱渋ペーストのカキタンニンは大部分が不溶性の状態であるためタンパク質との反応性が低く、脱渋ペーストを用いたカキ洋菓子では、カキタンニンと未反応のタンパク質が多く存在すると予測される。このことから、脱渋ペースト用いたカキ洋菓子の場合、可溶性カキタンニンとできなかった豆乳タンパク質がフォーリン・チオカルト法の分析値に影響し、可溶性カキタンニンの推論値 (6.0 mg/100 g FW) よりもカキ洋菓子の実測値 (11.0 mg/100 g FW) の値が高くなったものと考えられる。

カキ洋菓子の性状、物性、官能評価の結果には、原料であるペーストの性状が大きく影響するものと思われる。脱渋および未脱渋ペーストで著しく異なっていたものは、L* 値と凝集作用の有無である (図 2)。ペースト自体は、未脱渋ペーストの方が脱渋ペーストよりもざらついており、離水も見られた。しかし、カキ洋菓子の官能評価では、未脱渋ペーストを用いたカキ洋菓子の方が脱渋ペーストを用いた場合よりも食感、ざらつきで優れた評価が得られ (表 5)、離水も無かった (図 4)。さらに、歯ごたえを示すとされる破断応力および破断エネルギー¹¹⁾、弾力性を表す破断歪率の結果から、未脱渋ペーストを使用することで、物性の優れたカキ洋菓子が製造できることが示唆された (表 4、表 5)。カキ洋菓子の物性には、ペーストの水分および pH も大きく関与する。本研究で用いた脱渋および未脱渋ペーストの場合、水分には有意差が認められなかった

が、pH には 5% 水準で有意差が認められた (表 1)。大豆タンパク質の 90% はグリシニンが占める¹²⁾。グリシニンの等電点は 4.3 であり、pH が 4.3 に近づくほど凝固する性質を有している¹²⁾。本試験で用いた未脱渋ペーストの pH は 5.7、脱渋ペーストの pH は 6.0 であることから、未脱渋ペーストを用いたカキ洋菓子の方が破断応力、破断エネルギーおよび破断歪率が高かった理由として酸凝固の関与も考えられる。また、可溶性カキタンニンとタンパク質複合体形成もカキ洋菓子の物性に大きく影響したと考えられる。図 2 のペーストにおける顕微鏡写真 (a) および (b) は顕著に異なる。脱渋処理を施すことで果実が軟化するため脱渋ペースト図 2 (a) では、導管細胞が明確に判断できる状態になっている。一方、未脱渋ペースト図 2 (b) では導管細胞が認められない。これは、可溶性カキタンニンの凝集作用により導管細胞が果肉に包まれてマスキングされたため、存在はしているものの観察できない状態になっているのではないかと思われる。カキ洋菓子に加工しても同様の傾向が観察された (データ省略)。未脱渋ペーストの場合、タンパク質と混和すると、可溶性カキタンニンとタンパク質が複合体を形成する。この複合体を形成する際に導管細胞を抱き込んだ形となり、顕微鏡画像では細胞が認められなかったのではないかと思われる。脱渋ペーストで製造したカキ洋菓子のざらつきは多数散在する導管細胞に起因する可能性が示唆された。導管細胞とざらつきの関連性に関しては今後検討する必要がある。

可溶性カキタンニンについての松尾の総説²⁾によると、生皮から皮革を製造する際には樹木中のタンニンを使用するが、これは生皮のコラーゲン (タンパク質の一種) とタンニンの結合による難溶性複合体被膜の形成を利用したものだとして紹介している。また、可溶性カキタンニンと分子量 3000 程度のコラーゲンペプチドを結合させることで、容易に脱渋が可能となり、さらに渋戻り抑制効果を示すとの報告もある¹³⁾。後藤らはその脱渋および渋戻り抑制効果のメカニズムとして、可溶性カキタンニンのヒドロキシル基とコラーゲンペプチド中のアミノ基との静電結合による複合体形成が起因していると推察している¹³⁾。豆乳中には塩基性アミノ酸であるリシンおよびアルギニンが多く含まれることを考慮すると¹⁴⁾、後藤らが推察したヒドロキシル基とアミノ基の静電結合¹³⁾ が関与しているとも考えられる。しかし一方では、カキタンニンとタンパク質が複合体を形成するメカニズムとして、タンニン (ポリフェノール) がタンパク質の芳香環に由来する疎水領域と疎水結合し、次に、水素結合が発達して強い結合が形成され、それらが会合し相互に架橋される可逆的反応と、酵素酸化や自動酸化で生じたキノン体にタンパク質の親核的原子団が結合した不可逆的反応の 2 つの反応が関与しているという

説もある¹⁵⁾。田中¹⁶⁾ら、Nicolaら¹⁷⁾は、ポリフェノールはプロリンと複合体を形成しやすく、その結合の主要因は疎水結合であるとしている。また、可溶性カキタンニンはセルロースやペクチン等の多糖類とも反応することが報告され^{18, 19)}、さらに可溶性ペクチンにはタンニン-タンパク質複合体を分裂させることがNunoらの報告で示唆されている²⁰⁾。脱渋ペーストもしくは未脱渋ペーストと豆乳との離水や物性の結果が異なるのは、両者のペーストの可溶性ペクチン含量の違いにも起因しているかもしれない。これらのことから、リシン、プロリンなどのアミノ酸が多く含まれる豆乳と、ペクチンが多く含まれるカキペースト間では複雑な複合体形成の形態があることが推察されるが、このことについて今後さらなる検討をしたいと考える。

さらに、脱渋ペーストでは時間の経過とともに離水量が増大したのに対し、未脱渋ペーストを用いた場合は離水がなかった(図4)。ゼリーなどの洋菓子では流過程での離水が大きな問題となるが、渋を抜かない未脱渋ペーストを使用することでこの問題点が改善された。この性質をヨーグルトなど他の洋菓子にも利用できる可能性が示唆され、今後は、この離水抑制効果のメカニズムについても検証するとともに、豆乳以外のタンパク質素材を用いて可溶性カキタンニンの化学的性質を活かした食品加工を検討したいと考えている。また、原料カキの採取時期および大きさなどでペーストの性状および成分が異なる可能性がある。均一なペーストを製造するための方法として、原料果実の果皮色を指標とした方法、非破壊分析装置での評価についても現在検討中である。

以上、可溶性カキタンニンペーストと豆乳との混合処理は、脱渋および復渋抑制効果に加えて、物性を改善し、離水抑制効果もあることが明らかとなった。

4. 要約

可溶性カキタンニンとタンパク質との反応性を利用したカキ洋菓子の特性を明らかにするため、未脱渋ペーストと、脱渋ペーストに豆乳を加えてゼリー風カキ洋菓子を試作し、両者の渋味(可溶性カキタンニン含量)、品質および物性などを比較した。脱渋ペーストを用いたカキ洋菓子は、色調および食感が悪いなどの欠点があった。一方、未脱渋ペーストを使用した場合は、色調および食感が良く、官能評価の優れたカキ洋菓子が製造できた。また、未脱渋ペーストを用いたカキ洋菓子は、品質面で問題となる離水、復渋とも生じず、脱渋ペーストを用いたカキ洋菓子の問題点を改善することができた。以上のことから、未脱渋ペーストと豆乳を混合することで、品質の優れた渋カキ洋菓子の製造が可能となることが明らかになった。

謝辞

本研究の遂行にあたり、島根県農業技術センター持田圭介博士および神田巳樹夫氏に、供試材料並びにご助言を頂きました。ここに感謝の意を表します。また、本研究は平成17～19年度島根県単独予算課題である「西条柿における規格外果実及び未利用部位の利用技術開発」の実施過程において権利化された特許4714888号(出願人;島根県,株式会社石見食品)の技術をさらに発展させた研究内容であり、一部は科研費(若手(B),22780031)により実施したものである。

引用文献

- 1) 梶野康行, 持田圭介, 倉橋孝夫, 竹下 修, 板村裕之. カキ‘西条’における樹上軟化発生率の年次変動とマンガン含量の関係, 園芸学研究, 2009, 8, p.297-302.
- 2) 松尾友明. カキタンニン(Ⅲ)果実の渋み成分, 特にカキタンニンの新たな魅力を探る, 日本食品保蔵科学会誌, 2008, 34, p.161-171.
- 3) 梶山久美子, 井上勝利, 大渡啓介, 原田浩幸, 川喜田英孝. 渋柿の皮を利用した貴金属の回収, 化学工学会九州支部大会研究発表講演要旨集, 2006, p.49.
- 4) 鶴田来美, 中島暉, 馬場由成. 固定化タンニンによるタンパク質吸着除去, 日本化学会講演予稿集, 2007, 87, p.608.
- 5) 松崎 一. 脱渋カキの復渋防止法, 近畿中国四国地域における新技術, 2005, 4, p.73-75.
- 6) 金井政人, 佐藤嘉一, 諸橋敬子, 鍋谷隆史. 柿渋利用食品の製造方法, 豆乳カードの製造方法及び米加工品の製造方法, 2000, 特開2000-175639.
- 7) 杉 明編著. 果樹栽培の基礎, 農文教出版社, 2004, P.171.
- 8) Swain,T and W.E.Hillis. The phenolic constituents of prunus domestica. I. The quantitative analysis of phenolic constituents, *J. Sci. Food Agric.*, 1959, 10, p.63-68.
- 9) 丸山道生, 長浜雄志. 胃瘻(PEG)チューブに対する“アクアゲル”の微生物増殖抑制及び洗浄効果, 静脈経腸栄養, 2006, 21, p.91-92.
- 10) 真部孝明. フローチャートで見るカキタンニンの定量および渋味判定法, 食品分析の実際, 幸書房, 2003, P.85-86.
- 11) 川端晶子著. 食品物性学, 建帛社, 2000, p.175.
- 12) 森田潤司, 成田宏史編著. 食品学総論, 化学同人出版社, 2009, P.36.
- 13) 後藤裕子, 渡邊修. カキ果実の加熱渋もどり抑制技術の開発, 日本食品科学工学会, 2010, 57, p.220-223.

- 14) 香川芳子監修. 五訂増補食品成分表, 女子栄養大学出版部, 2006, p.278-279.
- 15) 木村進, 中林敏郎, 加藤博通編著. 食品の変色の化学, 光琳出版社, 1995, P. 110-112.
- 16) 田中隆. 植物ポリフェノールに関する化学的研究とその紅茶色素生成機構解明への展開, 薬学雑誌, 2008, **128**, p.1119-1131.
- 17) Nicola J. MURRAY, Michael P. WILLAMSON, Terence H. LILLEY and Edwin HASLAM,. Study of the interaction between salivary prolin-rich ptoteins and a polyphenol by ¹H-NMR spectroscopy, *Eur.J.Biochem.*, 1994, **219**, p.923-935.
- 18) 平智, 板村裕之. カキタンニン (V) カキタンニンの隣性を生かした利用法について, 日本食品保蔵科学会誌, 2008, **34**, p.291-297.
- 19) Taira, S, Ono, M and Matsumoto, N., Reduction of persimmon astringency by complex formation between pectin and tannins, *Postharvest Biol. Technol.*, 1997, **12**, p.265-271.
- 20) Nuno Mateus, Elisabete Carvalho, Catarina Luis and Victor de Fretas, Influence of the tannin structure on the disruption effect of carbohydrates on protein-tannin aggregates, *Analytica Chimica Acta.*, 2004, **513**, p.135-140.