

生體觸媒に関する研究(第7報)

柿果の脱澁に関する一考察

Studies on Bio-catalyses. VII

A study on the Natural Removing Astringency of *Kaki*-Fruits

近藤金助・森 茂樹・鈴木四郎

Kinsuke Kondo, Shigeki Mori and Shirō Suzuki

柿果の脱澁の機構に関しては従来多くの見解が發表されて居るにも拘らず、未だに釋然たる解決が見られない。脱澁の現象はタンニンの酸化重合によるものと考えられて居るが、この作用を惹き起さしめるものは特殊の酸化酵素であることに疑いをはさむ餘地はない。酸化酵素としては主として Polyphenolase 及 Peroxydase の二つが主要なるものと考えられ、その中特に Peroxydase と Ascorbic acid との酵素系に着目し、このことを考慮に入れて Ascorbic acidの定量が屢々行はれた。それらの結果を綜合したところによると、多くは成熟果のみを對象としたものであり、且つ夥しき品種の品種間の差異が複雑に現われて、脱澁現象と關聯して一貫した關係を見出し難い。

よつて作者等は甘・澁兩種果實の成熟過程即ち自然脱澁の過程に於てこれと重要なる關聯を持つと考えられる微量重金属並びにその關係物質の定量を行つたのであるが、本報に於てはその一部として Ascorbic acid 及びこれと關聯ある要素を定量して見た。その結果によれば果して兩者間に劃然とした相違があり、且つ互に整然たる關係を保つて變動する事實を見出し、これが脱澁現象と深い關係のあることを推察し得た。以下實驗結果を表示し、併せて二三の考察を加えて見ようと思う。

本實驗に伴用した試料は甘柿として次郎、澁柿として平無核である。周知の如く柿の品種は多數あつて供試品種の選擇の適否については園藝學上多少議論の餘地があると思うが、自然脱澁の傾向を比較する目的には充分であると考えた次第である。偕て、柿の成熟果の Ascorbic acidの含量の高いことは著名であるが、未熟果に於ける含量の高いことは遙かにそれに優つて居る。第1表に示すが如く兩種共8月初旬に最高値に達しその後急速に減少する。但し全過程に於て甘種は常に澁種より高い値を示して居る。成熟過程に於て兩種共 Ascorbic acidの全量(還元型+酸化型)が減少するばかりでなく、兩型の割合が變化し、酸化型が次第に増加するのて全量に對する Dehydroascorbic acid との比は漸次上昇する。

又 Ascorbic acid oxydase の活力は成熟の進むに隨い漸次旺盛となる。而して活力の増加は甘柿の方が速かであることは又注目すべきことである。

次に以上の實驗結果に基づき脱澁に関する考察を加えて見よう。前述の如く脱澁に關係する

第 1 表

採取時期	次 郎 (甘 柿)			平 無 核 (澁 柿)		
	l-Ascorbic acid (a)	Dehydroascorbic acid(b)	(a)+(b)	l-Ascorbic acid (a)	Dehydroascorbic acid(b)	(a)+(b)
21 VII	173.4	61.9	235.3	112.0	42.9	154.9
2 VIII	266.2	193.9	460.1	109.0	113.3	222.3
23 VIII	105.9	112.6	218.5	51.3	61.2	112.5
6 IX	100.6	65.9	166.5	29.2	52.2	81.4
23 IX	36.6	63.5	100.1	16.6	39.9	56.5
12 X	7.2	51.5	58.7	4.8	24.4	29.2

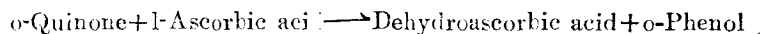
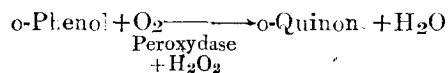
第 2 表

採取時期	Dehydroascorbic acid	
	l-及Dehydroascorbic acid の和	
	次郎(甘) (%)	平無核(澁) (%)
21 VII	26.3	27.7
2 VIII	42.1	51.0
23 VIII	51.5	54.4
6 IX	57.0	60.5
23 IX	63.4	70.7
12 X	87.8	83.6

第3表 Ascorbic acid oxidase
の活度(反應時間 90 min)

採取時期	l-Ascorbic acid の 酸化された割合	
	次郎(甘) (%)	平無核(澁) (%)
21 VII	10.1	12.1
2 VIII	13.1	15.7
23 VIII	15.5	18.0
6 IX	40.1	28.3
23 IX	38.6	38.1
12 X	45.5	50.0

酸化酵素の中 Polyphenolase を無視することは出来ないが、本文では特に Ascorbic acid と Peroxydase とに關係する酵素系について考察するのである。偕て l-Ascorbic acid はこれを基質として作用する Ascorbic acid oxydase によつて過酸化物である Dehydroascorbic acid に酸化されることは既知の事實である。この過酸化物は Peroxydase によつて直ちに分解せられ、更にそこに介在する或種の o-Phenol (植物に普く分布する Flavon 色素等を指す) を介して再び元の l-Ascorbic acid に還元せられ、斯くして循環的に Peroxydase, Ascorbic acid が一つの呼吸系を形成すると云うことは S't.-Györgyi¹⁾ 等の研究により現在定説である。



偕て前掲の實驗成績を見るに Ascorbic acid は或る時期を過ぎると急速にその絶對量が減少するばかりでなく Ascorbic acid oxydase の活度の増大に伴い Dehydroascorbic acid がその割合に於て著しく増加する。即ちこの事は前述の酵素系の平衡は次第に破れ、l-Ascorbic acid の酸化の方向に傾き o-Phenol の還元は阻止せられ、Quinone が蓄積される事になる。ここに蓄積された Quinone が硬化肺澁と同一物であるとは即斷出来ないが、類似の機構によつてタンニンに含まれる o-Phenol が Quinone に酸化され、更に重合の過程をとることも容

易に想像される。

尙甘柿に於て Ascorbic acid oxydase の活力が澁柿よりも早期に増大する事實は前者が早期に脱澁を完結する事實とも符合する。

以上 Ascorbic acid 及 Ascorbic acid oxydase の消長より脱澁現象の一面につき考察した次第である。

文 献

- 1) S't.-Györgyi; Biochem. Z., **22**, 1387 (1928), J. Biol. Chem., **90**, 385 (1931).

(昭和 24 年 2 月 28 日 受理)

配糖體の α , β -轉換に關する研究 (第1報)

β -メチルグルコサイドの轉換

Studies on the α , β -Transformation of Glycosides. I

The Transformation of β -methylglucoside

井上吉之・小野寺幸之進・唐澤郁夫

Yoshiyuki Inouye, Konoshin Onodera and Ikuo Karasawa

配糖體結合には α -型及び β -型が存在するが、天然の配糖體が二、三の例外を除いては殆ど總て β -型である理由に對する適確な説明は未だなされていない。この問題は配糖體の生成に於ても可成り複雑であつて、 α 及び β -型の生ずる條件は根本的に明かにされていないし、又酵素によつて受ける作用も多くの問題を残している。著者等は之等の問題に關する知見を得たい目的を以て、その第一歩として α , β -轉換の基礎的研究に着手した。

配糖體の轉換に關しては、從來二、三の研究がなされてゐるのみで、Helferich¹⁾が初めて triacetyl-(triphenylmethyl)- β -methyl-D-glucopyranoside<1,5>を PBr_5 と熔融する時は α -methyl-D-glucopyranoside<1,5>-6-bromhydrinを得る事を發見し、次で E. Pascu は $\text{SnCl}_5^{2)}$, $\text{TiCl}_4^{3)}$ を觸媒として tetracetyl- β -methyl-glucoside を α -型に轉換し、又 β -cyclohexyl-glucoside⁴⁾ を α -型に轉換せしめたことを報告している。著者等は 2, 3, 4, 6-tetracetyl- β -methyl-D-glucopyranoside<1,5>⁵⁾ に對する TiCl_4 の作用を追試し検討した結果、 α , β -轉換の觸媒は配糖體と或る種の有機化合物を形成し、且つその際ハロクロミーの現象を呈し、尙鹽素が移動性に富む事が必要條件の如く考えられたので、 SbCl_5 に着目し實驗を行つた結果好收量で α -型が得られ、 β -配糖體を α -型に轉換せしめる觸媒として有効である事を發見した。

tetracetyl- β -methyl-glucoside (m.p. 104~105°, $[\alpha]_D^{20} = -18.6^\circ$ (クロロホルム)) を脱水精製