

渋柿果実の亜硫酸処理

大村, 浩久
九州大学農学部食糧化学教室

副枝, 紘一郎
明治乳業株式会社

山藤, 一雄
九州大学農学部食糧化学教室

<https://doi.org/10.15017/22960>

出版情報：九州大学農学部学藝雑誌. 22 (2), pp.121-129, 1966-04. 九州大学農学部
バージョン：
権利関係：

渋柿果実の亜硫酸処理

大村浩久・副枝絃一郎*・山藤一雄

Treatment of astringent Kaki fruit with sulfite

H. Omura, K. Soeda and K. Yamafuji

亜硫酸塩はリングだけでなく馬鈴薯やエビの褐変も防止し²⁾ またフグ毒 tetrodotoxin の解毒にも有効である³⁾ これは褐変のもととなる phenol 性物質あるいは tetrodotoxin が亜硫酸のために還元、スルホン化等の作用を受けるために phenol oxidase の基質としての効力を失って色素への酸化を受けなくなり、または tetrodotoxin の構造に変化が起つてその毒性を失うものと考えられている。ここで亜硫酸は主として phenol 性 OH に作用することが種々の実験結果から推定されている。そこでもしこれが事実ならば食品中に多いこのような phenol 性物質が関与する諸現象に亜硫酸を作用させてリングの褐変防止などと類似した機構によつてその有用性を期待することが出来ると思われる。その1つの例として柿果実の渋抜きが考えられる。

柿果実の渋味が可溶性の柿 tannin によることは周知のことであつて古くから種々の脱渋法が用いられてきたが最近では炭酸ガス、alcohol、温湯での処理などが広く用いられている。これらの機構についてもいろいろの説があるがいずれにしても柿の果実中に生成される aldehyde が柿の tannin と重合して不溶性となり渋味を感じなくなるものといわれている⁴⁾。その他干柿などにも多く加工されているが要するに可溶性の柿 tannin を不溶性にして渋味を除くものである。

この柿 tannin は縮合型 tannin に属するものであるが分離に際して変化し易いため研究が進まずその詳細については明らかでなかつた。最近伊藤等^{4,5)} はこれまで困難であつた渋柿の tannin を可溶性の状態に分離することに成功しその化学構造などを明らかにすることが出来た。それによるとこの主成分は leucoanthocyan (flavan-3, 4-diol 誘導体) の一種であつて (+) leucodelphinidin-3-glucoside (5, 7, 3', 4', 5'-pentahydroxyflavan 3, 4-diol-3-glucoside)

であると推定され、このものは従来知られていなかった新物質であるので“diospyrin”と命名された。従つて広く polyphenol 類に属するものであつて分子内に多くの phenol 性 OH をもっている。亜硫酸処理によるリングの褐変防止が phenol 性 OH に対する亜硫酸の作用に由来するならば渋柿を同様に処理した場合柿 tannin ないし渋味に関して何等かの効果が期待される。

実験および結果

亜硫酸溶液 (SP 剤)

供試溶液としては藤井等⁶⁾により開発された SP 剤を用いた。これは Na₂SO₃ 溶液に H₃PO₄ を加えてその pH を 5.5 に調節したものであつてその濃度は Na₂SO₃ の濃度であらわした。

渋柿果実の SP 処理

渋柿果実の皮を剥きこれをリングの褐変防止の場合のにならつて SP に浸漬すると第 1 図に示すように白色の沈澱が果実の表面に多量に析出し浸漬に用いた SP も白濁した。対照として蒸留水にも同様に浸漬したが長期間経過した後初めて少量の沈澱が生ずるに過ぎなかつた。このことは明らかに渋柿のある成分が SP と反応して不溶性の沈澱を生じたものであつて、その生成量の多いことから含有量のかなり高いものが反応したものである。しかもこの沈澱の生成は渋柿果実に特有であつて甘柿やリングのような他の果実では起らないので柿 tannin のようなものと推定される。

生成したこの白色沈澱を集めよく水洗したのち alcohol および ether で脱水乾燥しさらにデシケーター中で減圧乾燥を続け灰白色の粉末を得た。この粉末は第 1 表に示すように H₂O, alcohol, ether, 酸などには殆ど溶けず alkali にだけ可溶性であつた。

Tannic acid に対する SP の作用

渋柿の剥皮果実を SP に浸漬して得られた白色沈澱

* 勤務先：明治乳業株式会社



Fig. 1. Treatment of rinded fruit of astringent variety of kaki with SP.

Table 1. Solubility of white precipitates formed by treatment of astringent kaki with SP.

Soluble: alkali
Insoluble: H ₂ O, methyl alcohol, ethyl alcohol, ether, acetone, acids

は柿 tannin が SP と反応して不溶性になつたものと推定されるのでこのモデル実験として tannic acid に SP を作用させた。

6% tannic acid と 1 M SP とを等量宛混合して放置すると渋柿の場合と同様に白色沈澱を生じた。さらにたとえば 80°C 付近で加熱すると沈澱の生成は促進された。しかしこの沈澱は第 2 表に示すように渋柿の SP 浸漬によつて得られたものと異り alcohol, ether, acetone 等にも溶けるが H₂O のほか petroleum ether には溶けなかつた。

Table 2. Solubility of precipitate formed by treatment of tannic acid with SP.

Soluble: methyl alcohol, ethyl alcohol, ether, acetone
Insoluble: H ₂ O, petroleum ether

この沈澱を集め減圧下にデンケーター中で長時間乾燥し灰白色の粉末が得られた。次報⁹⁾に示すように亜硫酸塩は rosanilin·HCl-formaldehyde 試薬によつて赤紫色を呈するのでこれを亜硫酸の比色定量に利用することが出来る。10⁻⁴M SP 80 ml に 5% tannic acid 20 ml を加えて室温に放置。一定時間毎にその 1 ml をとり出して H₂O で 10 ml に稀釈しこれに rosanilin·HCl および formaldehyde 試薬を 1 ml 宛加えて発色させその色の強さを 580 m μ の吸光度で測定したところ、第 3 表に示すように SP の発色は tannic acid の添加によつてかなり低下した。

Table 3. Effect of tannic acid on coloration of SP with rosanilin, HCl formaldehyde reagent.

Time, min	0	15	30	60	120
OD ₅₈₀ SP+H ₂ O	0.368	0.365	0.356	0.328	0.292
SP+tannic acid	0.237	0.229	0.225	0.206	0.160

80 ml of 10⁻⁴ M SP were mixed with 20 ml of 5% tannic acid or H₂O at room temperature. After varying time, 1 ml of the mixtures was diluted to 10 ml with H₂O. Into the diluted solutions, 1 ml of 0.04% rosanilin in 6% HCl and 1 ml of 0.2% formaldehyde were added for coloration. Intensity of red-violet color developed was estimated by determining optical density at 580 m μ .

一方 rosanilin·HCl formaldehyde 試薬によつて渋柿果実の抽出果汁は青紫に発色し柑橘果汁では亜硫酸の場合と同様に赤紫を呈するのでこの比色法によつて柑橘汁中の亜硫酸を測定することは出来ないことが認められている。さらに tannic acid も全く同様に赤紫色を示すことが確かめられた。従つて SP に tannic acid を加えることにより rosanilin·HCl-formaldehyde 試薬による発色度は SP 単独のものよりも高くなければならないにも拘らず却つて低下していることは SP と tannic acid との反応によつて亜硫酸および恐らく tannic acid の量が減少していることを示唆する。

白色沈澱の赤外線吸収スペクトル

渋柿果実ないし tannic acid を SP で処理して生じた沈澱の本体を明らかにしとくにその化学構造を検討すれば SP の作用機構が推定されるがそのためには種々の試験が必要である。しかもこれらの沈澱は比較的溶けにくいので先ず何等かの手掛りを得るために乾燥粉末について日本分光 IRS 赤外線分光光度計を用い KBr による錠剤法によつて赤外線吸収スペクトル

を測定した。

先ず tannic acid と SP とから生じた沈澱のスペクトルを tannic acid のものと比較すれば 750, 870, 1020, 1085, 1200, 1450, 1540, 1620 および 1710 cm^{-1} 付近にみられる大部分の吸収には殆ど変化はなく、ただ第1吸収帯と殆ど同じ強さをもつ 1310 cm^{-1} 付近の吸収が 1360 cm^{-1} 付近に移動することが認められた。この吸収は芳香環—O—の C—O 伸縮に帰属するものであつて SP はこの部分に作用したものと推定される。

一方渋柿果実を SP に浸漬して得られた沈澱についてはこれが化学的に純粋なものであることは保障し得ないがその赤外線吸収スペクトルは比較的簡單であつて 1020, 1100, 1220, 1350, 1440, 1535, 1610 cm^{-1} 付近の波数領域に吸収が観察された。しかもこの吸収スペクトルは伊藤等^{4,5)}によつて初めて可溶性の状態に得られた柿 tannin のスペクトルによく似ている。すなわち波数領域 1000 ないし 1600 cm^{-1} (波長 10 ないし 6 μ) に於ける 7 ヶの吸収は比較的によく一致した。しかし柿 tannin の第1および第2吸収帯であつて芳香族 OII の OH 面内変角あるいは C—O 伸縮に由来するものと推定される 1440 cm^{-1} ならびに 1350 cm^{-1} 付近の吸収はその強さを著しく低

下した。このことは得られた白色沈澱は柿 tannin に由来するものであつて可溶性の柿 tannin が SP と反応して不溶性になつたものと推定される。さらに吸収の強さの顕著な低下を起した波数領域から SP の作用は芳香族 OH に於て起つたものと考えられる。しかもこれらのスペクトルはカルボン酸の C—O 伸縮にもとづくものと思われる 1710 cm^{-1} 付近の強い吸収および芳香族化合物の CH 面外振動によると推定される 750 および 870 cm^{-1} 付近の吸収が認められないほかは tannic acid の赤外線吸収スペクトルによく似ている。勿論吸収の強さにはかなり変動がありまた波数領域についてもごく僅かの遷移は認められた。

付) Naringin に対する SP の作用

SP によるリンゴの褐変防止あるいは柿の渋抜きは果実中の phenol 性物質と SP との反応によつて達成されると推定されてきたが、tannic acid でのモデル実験を含めて上記 SP 処理沈澱の赤外線吸収スペクトルの検討はこの推定に1つの支持を与え、しかも SP は phenol 性 OH と反応することを示すものと思われる。このような phenol 性物質は食品中に広く含まれていてその食品価値に種々の影響を与えている。従つて SP がリンゴの褐変物質や柿 tannin だけでなく

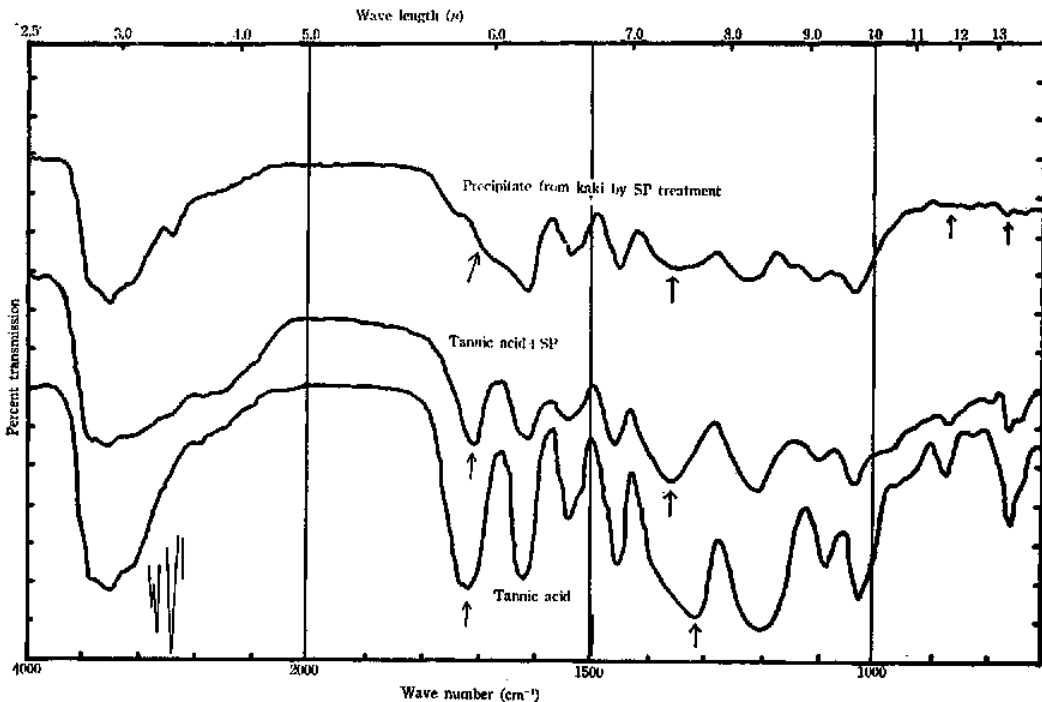


Fig. 2. Infra red absorption spectra of precipitates.

他の類似物質とも反応するならば食品加工に於ける SP の利用価値はさらに大きくなるものと思われる。例えば flavonoid 類は柑橘類に広く含まれていてそれに属する hesperidin (5, 7, 3'-trihydroxy-4'-methoxyflavanone-7-rhamnoside) は蜜柑 佾詰の白濁の原因となり naringin (5, 7, 4'-trihydroxyflavanone-7-rhamnoglucoside) は夏蜜柑などの苦味の本質である。他方 SP でのこれまでの試験はリンゴあるいは渋柿の果実そのものについての試験であつて phenol 性物質と SP との反応はあくまでも推定の域を出ない。そこで補足的に phenol 性物質として naringin を用い SP がこの化合物とも反応し得るかどうかについて簡単に試験した。

野村⁹⁾によると naringin は pH 4~6 で -1.6 volt 付近に半波電位をもつ polarogram を与える。一方亜硫酸は pH 3 で顕著な還元波を示しその半波電位は -0.5~-0.7 volt 付近にある。従つて本法によれば SP と共存する naringin について試験することが出来ると思われる。

10^{-3} M naringin-ethanol 溶液 5 ml に pH 6.0 の

McIlvaine 緩衝液(10^{-1} citric acid - 2×10^{-4} M Na_2HPO_4) 5 ml および H_2O 5 ml を加えて全量 15 ml の電解液を調製し柳木交直ポラログラフ PA 102 型を用いて polarogram を測定したところ第3図に示すように -1.7 volt 付近に主要還元波が認められ、このほかに -1.35, -1.0 および -0.35 volt 付近に非常に弱い還元波も観察された。一方 10^{-2} M Na_2SO_3 5 ml, 緩衝液 5 ml に naringin を溶かさず ethanol だけ 5 ml 加えた電解液では -0.63 および -1.15 volt に Na_2SO_3 の還元波が認められた。しかるに naringin および Na_2SO_3 を混合した場合には Na_2SO_3 の還元波は殆ど消失し naringin の主要還元波は -1.45 volt 付近に移動した。

亜硫酸の処理には専ら SP を利用しているので naringin-ethanol 溶液 5 ml に McIlvaine 緩衝液の代りに H_3PO_4 で pH を 6 に調節し H_2O を加えて全量 15 ml とした電解液では支持塩が足りないためか還元波は全く認められなかつた。しかし同じ条件での Na_2SO_3 を含む電解液での polarogram は -0.40 volt および -1.27 volt 付近に半波電位をもつ還元波を示

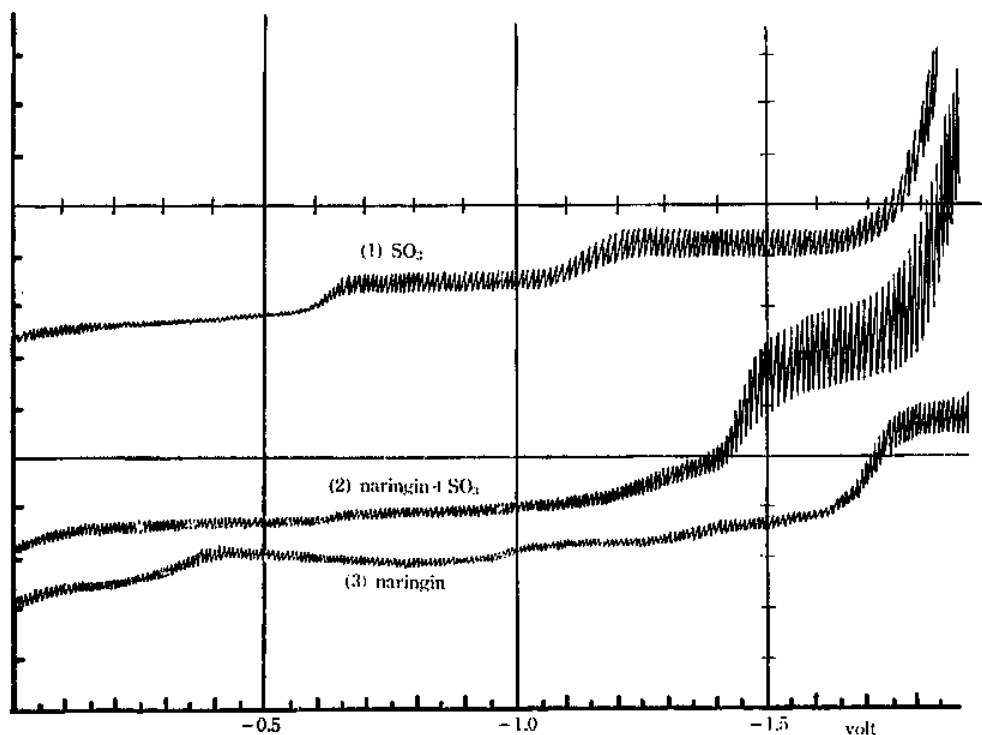


Fig. 3. Polarogram of naringin and Na_2SO_3 in McIlvaine buffer.

- (1) 10^{-2} M Na_2SO_3 5 ml, McIlvaine buffer (pH 6) 5 ml, ethanol 5 ml.
- (2) 10^{-3} M naringin-ethanol 5 ml, 10^{-2} M Na_2SO_3 5 ml, McIlvaine buffer (pH 6) 5 ml.
- (3) 10^{-3} M naringin-ethanol 5 ml, McIlvaine buffer (pH 6) 5 ml, H_2O 5 ml.

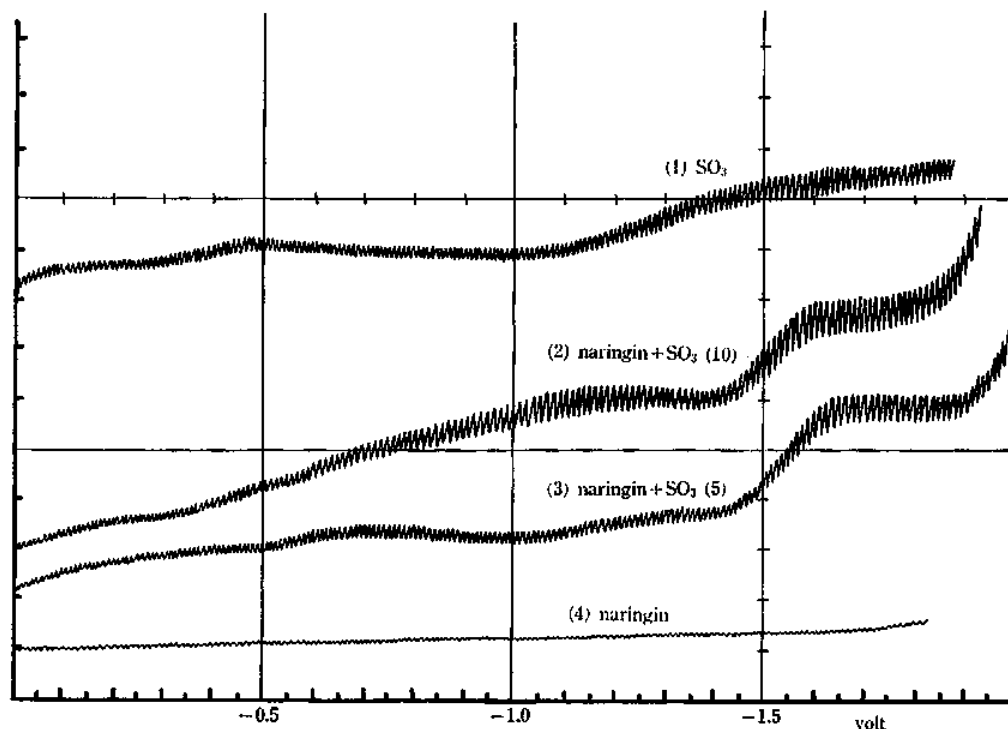


Fig. 4. Polarogram of naringin and Na_2SO_3 adjusted to pH 6 with phosphoric acid.

- (1) 10^{-2}M Na_2SO_3 5 ml, ethanol 5 ml, H_2O 5 ml.
- (2) 10^{-3}M naringin-ethanol 5 ml, 10^{-2}M Na_2SO_3 10 ml.
- (3) 10^{-3}M naringin-ethanol 5 ml, 10^{-2}M Na_2SO_3 5 ml, H_2O 5 ml.
- (4) 10^{-3}M naringin-ethanol 5 ml, H_2O 10 ml.

All mixtures were adjusted to pH 6 with phosphoric acid.

した。それに対して naringin-ethanol 溶液 5 ml, 10^{-2}M Na_2SO_3 5 ml または 10 ml を含む 電解液では第4図に示すように H_3PO_4 で pH を調節して測定した場合 -1.5 volt 付近に還元波が認められしかもその波高は Na_2SO_3 の濃度には影響されなかつた。

Naringin の polarogram は alcohol 溶液ではなく水溶液についても測定出来る。 10^{-3}M naringin 水溶液 10 ml に同様に McIlvaine 緩衝液 5 ml で pH を6に調節し H_2O 5 ml を追加して調製した 20 ml の電解液について polarogram を測定したが alcohol 溶液の場合と同様に -1.67 volt 付近に主要還元波が認められ -1.43 volt 付近にも小さい波があらわれた。これに対して H_2O の代りに種々の濃度に Na_2SO_3 を加えると第5図のように alcohol 溶液の場合と同様に -1.35 ないし -1.40 volt に還元波の移動が起り、さらに -0.8 ないし -1.15 volt の間にも異常波があらわれた。しかも主要還元波の半波電位は

Na_2SO_3 の量が多くなるに従つて電位が高くなる傾向があつたが波高には殆ど変動はなかつた。また異常波も同様に Na_2SO_3 の量に応じて -0.9 ~ -1.15 volt から -0.85 ~ -1.10 , -0.80 ~ -1.08 , -0.80 ~ -1.03 volt と電位の高い方向に移行ししかも主要還元波とは異つて異常波の大きさも Na_2SO_3 の濃度に応じて大きくなつた。

H_3PO_4 で電解液の pH を6に調節した場合は naringin の polarogram は検出されなかつた。しかしさらに酸性にすると例えば pH 4 で naringin 水溶液は -1.50 volt 付近に弱い還元波を与えた。一方 Na_2SO_3 では第6図に示すように -0.6 volt 付近に半波電位をもつ polarogram が得られた。図の波は 10^{-1}M SP 溶液のものであつて Na_2SO_3 の量が多過ぎるために還元波の一部を示すに過ぎなかつた。しかるにこの両者の混合液ではいずれとも異なつた polarogram が観察された。

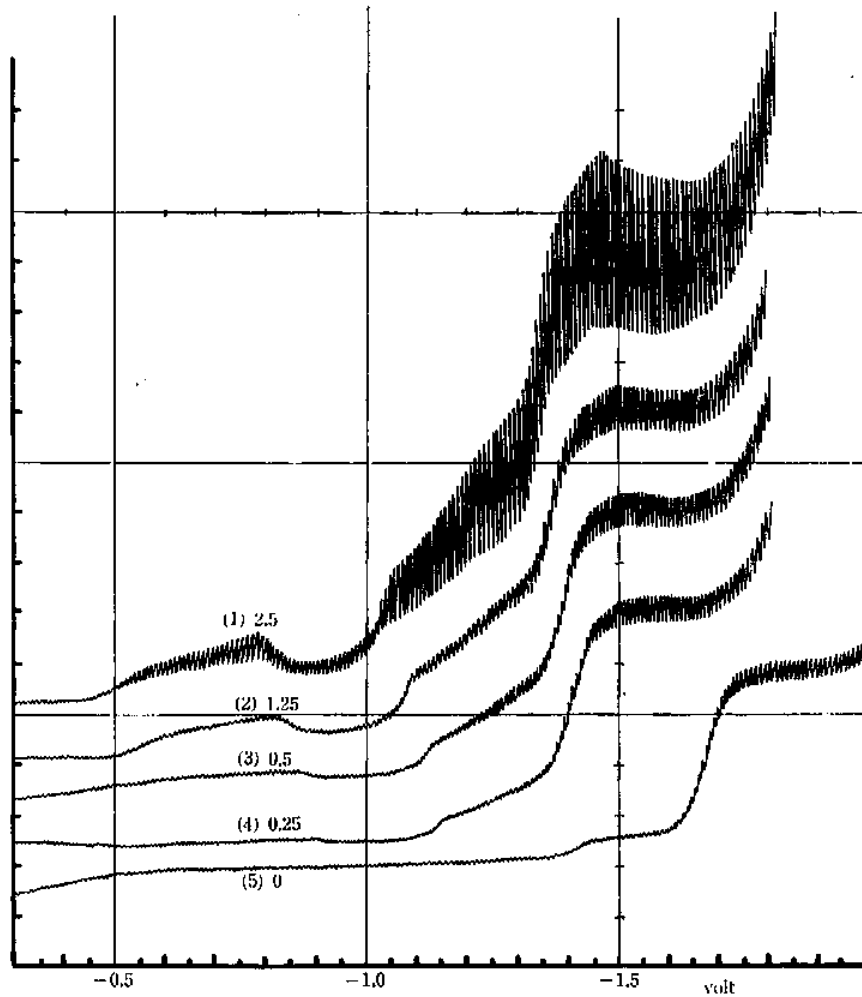


Fig. 5. Polarogram of aqueous solution of naringin and Na_2SO_3 . 10^{-3}M naringin aq. sol. 10 ml, McIlvaine buffer (pH 6) 5 ml, 10^{-1}M $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 5 ml. [Na_2SO_3 (1) 2.5 ml, (2) 1.25 ml, (3) 0.5 ml, (4) 0.25 ml, (5) 0 ml].

考 察

渋柿の果実を剥皮して SP に浸漬すると多量の白色沈澱が果実の表面に析出する。この現象は渋柿でのみみられるものであつて甘柿では殆んど起らない。またその効果は SP で顕著であつて比較的短時間に果実の表面が被いつくされるほどであるが、対照として水に浸漬した場合には少量の沈澱が長時間経過してはじめて生成されるに過ぎない。従つて渋柿に特有のしかも比較的少量に含まれている成分が SP の作用によつて不溶性となり沈澱してくるものと考えられるわけで柿 tannin が先ず考慮される。

この沈澱は alcohol, ether, acetone, 酸など多くの溶媒に溶けないので種々の試験を行なうことはかなりむづかしい。しかしこの赤外線吸収スペクトルを測定すれば定性的にその沈澱の本体が推定される。すなわち $1020, 1100, 1220, 1350, 1440, 1535, 1610 \text{ cm}^{-1}$ 付近の波数領域に吸収が観察され、これらは伊藤等によつて測定された可溶性柿 tannin の赤外線吸収スペクトルに比較的よく一致している。しかし 1440 cm^{-1} および 1350 cm^{-1} 付近にある柿 tannin の第 1 および第 2 吸収帯に相当するものの強さは著しく低下していることが認められた。この吸収は芳香族 OH の面内変角あるいは C-O 伸縮に由来するものと推定されるので、

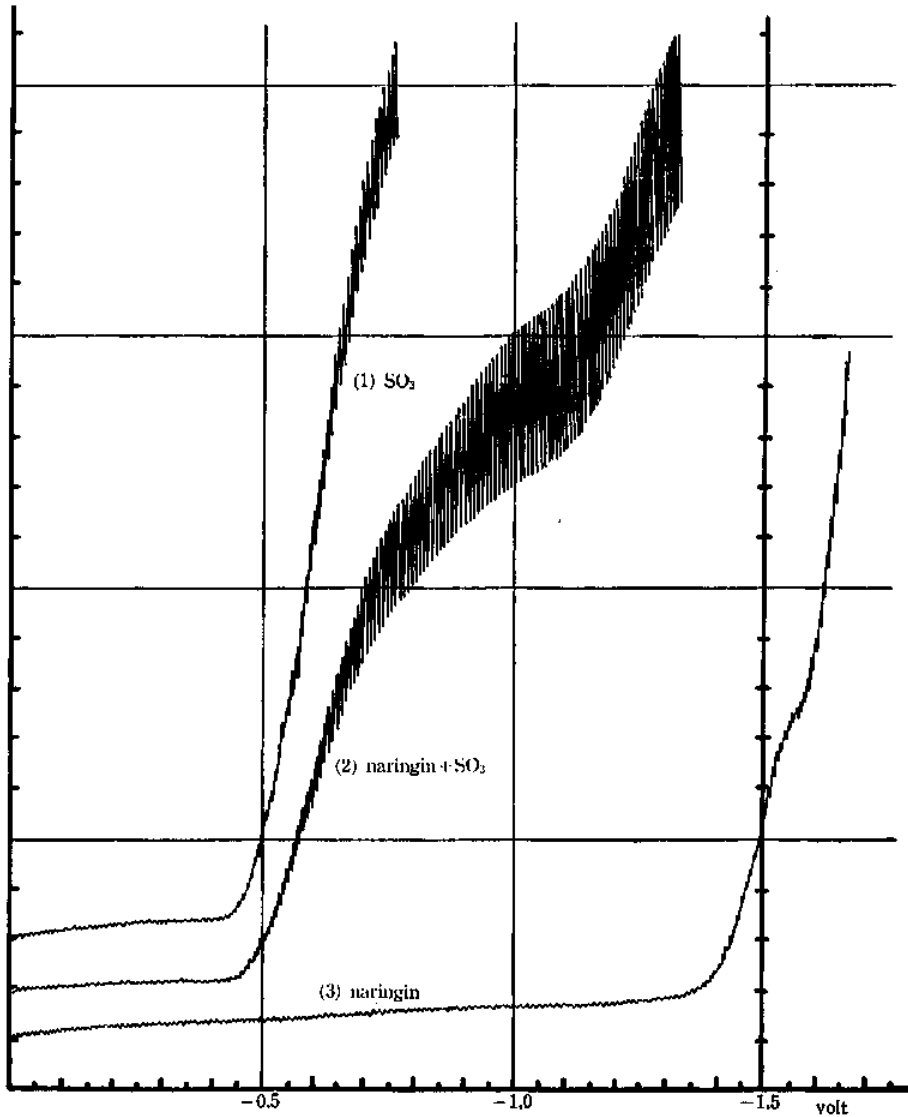


Fig. 6. Polarogram of naringin and Na_2SO_3 adjusted to pH 4 with phosphoric acid.

- (1) 10^{-4}M Na_2SO_3 10 ml, H_2O 5 ml.
 (2) 10^{-3}M naringin aq. sol. 5 ml, 10^{-4}M Na_2SO_3 10 ml.
 (3) 10^{-3}M naringin aq. sol. 5 ml, H_2O 10 ml.

All mixtures were adjusted to pH 4 with phosphoric acid.

SP 液漬によつて渋柿の果実から得られた白色沈澱は柿 tannin の OH 基が SP の作用をうけ不溶性となつて生じたものであると考えて妥当であろう。

さらにこれらのスペクトルはカルボン酸の C-O 伸縮による 1710 cm^{-1} 付近の強い吸収および芳香族化合物の CH 面外振動に帰せられる 750 および 870 cm^{-1} 付近の吸収が認められないほかは tannic acid のもの

によく似ている。従つて tannic acid の分子内グループは tannin のものと共通したものが多くと推定され SP の作用に関するモデル実験として tannic acid を利用したことは合理的である。Tannic acid あるいは亜硫酸は rosanilin-HCl-formaldehyde 試薬によつて赤紫に発色するが両者を混合した場合その呈色度は単独のものよりも却つて低く tannic acid も SP と

反応することが推定される。しかも tannic acid に SP を作用させて生じた沈澱の赤外線吸収スペクトルを tannic acid のものと比較した場合芳香環-O の C-O 伸縮に由来するものと思われる 1310 cm^{-1} 付近の強い吸収が 1360 cm^{-1} 付近に移動することが認められ、SP の作用部位は柿 tannin の場合と同様に芳香族 OH であると推定される。

SP の作用によつて柿 tannin が不溶性となることは明らかであり、従つて柿 tannin の渋味が失われる可能性が考えられる。柿の脱渋は果実内に生成された acetaldehyde が tannin と重合して不溶性となつて渋味を呈しなくなるためであり、種々の人工的脱渋処理はこの aldehyde の生成を促進させる手段であるといわれている。これに対して SP 処理は柿 tannin そのものに作用して構造を変え不溶性とするものであつて従来の方法とは異つた原理にもとづく脱渋手段を提供する。藤井⁹⁾はこの方法によつて脱渋した柿製品を実際に製作した。しかし SP の場合果実の表面に白色沈澱が多量に析出するので品質上好ましくなく改良を要する点も多く残つている。

この柿 tannin は leucodelphinidin-3-glucoside であつてリングの褐変物質である chlorogenic acid や catechin などと類似のグループに属するものである。従つて SP によるリングの褐変防止にしても渋柿の脱渋と同じ反応機構にもとづくことが推定される。さらにこのような phenol 性物質は食品中に広く含まれていて食品価値に大きい影響を与えているので、SP がこれら polyphenol 類に広く作用することが認められるならばその利用性はさらに拡大される。naringin の polarogram が SP の作用によつて変動することは、その作用機構まで明らかにするには至らないが少くも naringin が SP と反応し他のものに変化することを示唆するといつて差支えなく夏蜜柑、grapefruits などの苦味を化学的に除く可能性も考えられる。

このように SP の作用は食品中の phenol 性物質に働いて食品価値にいろいろの影響を及ぼす原理的に興味深いものであつて適用の範囲はさらに広がることが期待される。SP は法律的にその使用量が制限さ

れており柿における白色沈澱の生成など欠陥も多く改良検討の余地を残しているが、この原理にもとづく有効な物質の探索も可能であり SP はその基礎を与えるものといつても支障はない。

総 括

1) 渋柿果実を剥皮して SP に浸漬すると多量の白色沈澱が果実の表面に析出した。この沈澱は alcohol, ether, acetone, 酸などには溶けず alkali にもみ溶ける。

2) Tannic acid に SP を作用させても同様に白色沈澱を生じたが、これは alcohol, ether, acetone などには可溶性である。

3) 亜硫酸の rosanilin·HCl-formaldehyde 試薬による呈色は tannic acid によつて低下した。

4) 渋柿あるいは tannic acid を SP で処理して得られた白色沈澱の赤外線吸収スペクトルを測定し、渋柿処理によつて生じた沈澱は柿 tannin に由来した SP の反応は芳香族 OH で起こることを推定した。

5) Naringin に SP を作用させ少なくとも何等かの反応が起こることを polarogram の測定から推定した。

本研究は昭和39年度文部省試験研究費(代表者山藤一雄)で行なつたものであり研究に際し種々御助言を賜つた水産大学校藤井実教授に深謝する。

(食糧化学教室)

文 献

- 1) 藤井 実, 原田勝彦, 大島寿夫 (1964) 真空化学 **12**, 221.
- 2) 藤井 実, 坂田 修 (1964) 水産大学校研報 **13**, 75.
- 3) 藤井 実 (1965) 私信.
- 4) 伊藤三郎 (1962) 園試報 B 1.
- 5) 伊藤三郎, 大島康義 (1962) Agr. Biol. Chem. **26**, 156.
- 6) 野村男次 (1954) 農化 **28**, 320.
- 7) 大村浩久, 副枝絃一郎, 山藤一雄 (1966) 九大農学芸誌 **22**, 109.
- 8) 大村浩久, 副枝絃一郎, 山藤一雄 (1966) 九大農学芸誌 **22**, 131.

Summary

A rinden fruit of astringent variety of kaki (Japanese persimmon; *Diospyros Kaki* Thunberg) was immersed into SP (sodium sulfite solution adjusted its pH to 5.5 with ortho phosphoric acid) as with apple fruit and white precipitate was produced on surface of fruit. The precipitate is insoluble in water, methyl alcohol, ethyl alcohol, ether, acetone and acids, while it is soluble only in alkali. A few amount of precipitate was also produced by immersing it in water for longer time, but could not be obtained from a fruit of sweet variety even through SP treatment.

In a mixture of 6% tannic acid and 1M SP (1:1 in volume), white precipitate was also formed. However, it is soluble in alcohol, ether and acetone too.

Sodium sulfite can be determined colorimetrically with 0.04% rosanilin in 6% HCl and 0.2% formaldehyde by estimating optical density of red-violet solution at 580 m μ . Color intensity of sulfite, however, was decreased by addition of tannic acid, suggesting that sulfite is decomposed by reaction with tannic acid.

Infra-red absorption spectra of above precipitates were estimated and compared with those of tannic acid and kaki-tannin. In the spectrum of the precipitate formed from tannic acid and SP, an apparent shift of the absorption at 1310 cm⁻¹ to 1360 cm⁻¹ was observed, although other absorptions at 750, 870, 1020, 1085, 1200, 1450, 1540, 1620 and 1710 cm⁻¹ were not moved. Thus, it was suggested that tannic acid was precipitated by the action of SP at [aromatic ring]-O.

On the other hand, the spectrum of precipitate obtained from astringent kaki was compared with that of soluble kaki-tannin, "diospyrin", estimated by Ito.^{4,5)} Regarding the spectra, 7 absorptions were determined at corresponding positions between approximately 1000 and 1600 cm⁻¹. However, notable decreases in absorptions at 1440 and 1350 cm⁻¹, the main and the second absorptions of kaki-tannin, were recognized. From these observations, it was presumed that the precipitate may be derived from kaki-tannin by the action of SP at OH groups.

Thus, a principle of a procedure to remove astringent taste from kaki was obtained by treatment of rinded fruit with SP which resulted in the formation of insoluble derivative from soluble kaki-tannin.

Since precursors of colored materials in apple as well as kaki-tannin belong to polyphenol group, other compounds of this group are supposed to be susceptible to the action of SP. If it is the case, the efficiency of SP in food processing should be extended in addition to prevention of browning of apple and removing astringency of kaki. Therefore, the action of SP on naringin (5, 7, 4'-trihydroxyflavanone-7-rhamnoside), bitter substance in Natsudaidai or grapefruit, was also briefly examined.

A typical polarogram of naringin which has the main half-wave potential at -1.7 volt was obtained when it was estimated in a mixture of 5 ml 10⁻⁴M naringin-ethanol solution, 5 ml McIlvaine buffer (10⁻⁴M citric acid - 2 \times 10⁻⁴M Na₂HPO₄) of pH 6 and 5 ml H₂O. On the other hand, the reduction wave having the half-wave potential at -1.45 volt was determined in a mixture of naringin, buffer and Na₂SO₃, while half-wave potentials were estimated at -0.63 and -1.15 volt with Na₂SO₃.

When naringin-ethanol solution was adjusted its pH to 6 with ortho phosphoric acid instead of McIlvaine buffer, the distinctive polarogram could not be determined. However, half-wave potential was checked at -1.5 volt on a mixture of naringin-ethanol and Na₂SO₃ and those at -0.40 and -1.27 volt on Na₂SO₃ solution.

Polarogram of an aqueous solution of naringin was also estimated with the half-wave potentials at -1.67 volt in the main and at -1.43 volt in the minor. The shift of half-wave potential to -1.35~-1.40 volt and appearance of abnormal wave between -0.8 and -1.15 volt were observed by addition of Na₂SO₃, depending on amounts of sulfite added.

Furthermore, polarogram of naringin, Na₂SO₃ or their mixture could be estimated when the solution had been adjusted to pH 4 with phosphoric acid.

At any rate, the change of the half-wave potential of naringin through addition of sulfite may be attributed to the reaction between naringin and sulfite.

Laboratory of Food Chemistry,
Department of Food Science and Technology,
Kyushu University