



岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

こんにゃくの飛粉成分に関する化学的研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-02-04 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 丹羽, 達也 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12099/2607">http://hdl.handle.net/20.500.12099/2607</a>

氏名(本国籍)	丹羽達也(愛知県)
学位の種類	博士(農学)
学位記番号	農博甲第266号
学位授与年月日	平成14年3月13日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科及び専攻	連合農学研究科 生物資源科学専攻
研究指導を受けた大学	静岡大学
学位論文題目	こんにゃくの飛粉成分に関する化学的研究
審査委員会	主査 静岡大学 教授 衛藤英男 副査 静岡大学 教授 渡邊修治 副査 岐阜大学 教授 加藤宏治 副査 信州大学 教授 茅原紘

### 論文の内容の要旨

乾燥したこんにゃく芋 (*Amorphophallus konjac* K. Koch) を石臼で粉碎し精粉を製造する。この際、周囲に飛散する微粒子を飛粉という。この飛粉は、こんにゃく芋の45%に及ぶが、そのえぐみや臭いのため利用されることなくほとんどが廃棄されている。飛粉の有効利用のため、えぐみと考えられる芳香族成分を  $^1\text{H-NMR}$  を用いて芳香族プロトンの吸収を指標にしながら分離精製した。飛粉を EtOAc, ついで MeOH で抽出した。各々の抽出物は濃縮し油状の抽出物を得た。EtOAc 抽出物を TOYOPEARL HW-40C カラムを用い、MeOH で溶出した。その後、シリカゲルカラムを用い、hexane,  $\text{CHCl}_3$ , EtOAc で分離精製した。各フラクションから、(R,S)-5,5'-dimethoxysesamin および erythrinasinatate を得た。さらに、MeOH 抽出物を TOYOPEARL HW-40C カラムに供し、MeOH で溶出した。各フラクションを ODS-A カラム および HPLC (ODS, MeOH- $\text{H}_2\text{O}$ ) で精製し、indole-3-carbaldehyde, *cis-N*-(*p*-coumaroyl)serotonin, *trans-N*-(*p*-coumaroyl)serotonin および (7*R*, 8*S*)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol 9- $\text{O}$ - $\beta$ -D-glucopyranoside を得た。さらに HPLC (ODS, MeOH- $\text{H}_2\text{O}$ ) で精製し、serotonin, 3,4-dihydroxybenzoic acid および 3,4-dihydroxybenzaldehyde を得た。これらの化合物の同定は文献とのスペクトルデータの比較によった。これらは *Amorphophallus* 属からはじめて単離された。特に *cis-N*-(*p*-coumaroyl)-serotonin は新規化合物であった。得られた化合物はえぐみが弱かったため生理活性を期待し、生体内酸化と病気の関係で注目されているペルオキシナイトライトの

消去活性を測定した。ペルオキシナイトライト反応後の nitrotyrosine の生成抑制を調べた。その結果, serotonin, *trans-N-(p-coumaroyl)serotonin*, 3,4-dihydroxybenzaldehyde, および 3,4-dihydroxybenzoic acid が, 200  $\mu$ M において BHT に比べ 2 倍以上の強い消去活性を示した。さらに, 飛粉に含まれる主要成分の化学的分析を行った。遊離アミノ酸および蛋白構成アミノ酸の量はそれぞれ 1% と 22% であった。脂肪酸の量は 1% で, palmitic acid, および linoleic acid が主要成分であり, stearic acid および oleic acid はわずかであった。糖質は遊離糖が約 4% であり, glucose, mannose, fructose, そして sucrose が確認された。また, 加水分解後主要成分としての glucose 以外に galactose, arabinose, xylose が新たに確認された。それゆえ, 飛粉中には主成分の澱粉と少量残っている glucomannane 以外に他の多糖の存在が明らかとなった。

以上の結果, えぐみは従来言われている oxalic acid (2% 含有) と考えられたが, 多くの生理活性を有する有効成分を含んでいることを明らかに出来た。

### 審 査 結 果 の 要 旨

平成 14 年 1 月 28 日 (月) に, 静岡大学農学部において審査員を含む関連教官, 学生の出席のもと, 丹羽達也氏の博士論文の公開発表会が行われ, 引き続き質疑応答が行われた。

丹羽達也氏の博士論文は, こんにゃく製造中に発生する副産物の飛粉がほとんど廃棄されていることに着目し, その利用のさまたげとなっているえぐみの解明と化学成分の分析を行い, 飛粉の有効利用を目的として化学的研究を行ったものである。

こんにゃく芋 (*Amorphophallus konjac* K. Koch) から精粉を製造する際に出る副産物の飛粉の有用利用を目的として, そこに含まれている化学成分を調べた。飛粉を EtOAc で抽出し, ついで MeOH で抽出した。各々の抽出物は濃縮し油状の抽出物を得た。各種クロマトグラフィーに供し, 分離精製後スペクトルデータの解析により (*R,S*)-5,5'-dimethoxysesamin, erythrininate, indole-3-carbaldehyde, *cis-N-(p-coumaroyl)serotonin*, *trans-N-(p-coumaroyl)serotonin* および (*7R, 8S*)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol 9-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside, serotonin, 3,4-dihydroxybenzoic acid および 3,4-dihydroxybenzaldehyde を得た。これらの化合物はこんにゃくからはじめて単離された。特に *cis-N-(p-coumaroyl)serotonin* は新規化合物であった。

次に, 得られた化合物について生理活性を期待し, ペルオキシナイトライトの消去活性を測定した。その結果, serotonin, *trans-N-(p-coumaroyl)serotonin*, 3,4-dihydroxybenzaldehyde, および 3,4-dihydroxybenzoic

acid が、200  $\mu$ M において BHT に比べ 2 倍以上の強い消去活性を示した。さらに、飛粉に含まれる主要成分の化学的分析を行った。遊離アミノ酸および蛋白構成アミノ酸の量はそれぞれ 1% と 22% であった。脂肪酸の量は 1% で糖質は遊離糖が約 4% であり、glucose, mannose, fructose, そして sucrose が確認された。また、飛粉中には主成分の澱粉と少量残っている glucomannane 以外の多糖の存在が明らかとなった。

本研究は、こんにゃく製造中に出る副産物の飛粉の化学成分の分析によりその利用のさまたげとなっているえぐみは oxalic acid であること、微量であるが多くの抗酸化などの生理活性を有する芳香族化合物が含まれていることを明らかにした。さらに、栄養成分の分析を行い飛粉の有効利用の可能性に途を拓いたものである。

以上について、審査員全員一致で本論文が岐阜大学大学院連合農学研究科の学位論文として十分価値あるものと認めた。

#### 「基礎となる学術論文」

1. *cis-N-(p-Coumaroyl)serotonin* from Konnyaku, *Amorphophallus konjac* K. Koch. , Niwa, T., Etoh, H., Shimizu, A., and Shimizu. Y., *Biosci. Biotechnol. and Biochem.*, 64 (10), 2269-2271 (2000).
2. こんにゃく飛粉の化学成分, 丹羽達也, 前川邦子, 衛藤英男, 清水篤, 清水康夫, 加藤宏治, 食科工, 48 (12), 943-947 (2001).