



岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

キクイモ及びヤーコンのフラクトオリゴ糖について

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2022-06-07 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 韋, 保耀, 原, 昌弘, 山内, 亮, 上野, 良光, 加藤, 宏治 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12099/5521

キクイモ及びヤーコンのフラクトオリゴ糖について

章 保耀・原 昌弘・山内 亮・上野良光・加藤宏治

食品科学講座

(1991年7月20日受理)

Fructooligosaccharides in the Tubers of Jerusalem Artichoke and Yacon

Baoyao WEI, Masahiro HARA, Ryo YAMAUCHI,
Yoshimitsu UENO and Koji KATO

Department of Food Science

(Received July 20, 1991)

SUMMARY

The tubers of Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) and Yacon (*Polymnia sonchifolia* POEPP. et ENDLL or *P. edulis* WEDD) were extracted with 80% ethanol, respectively. The oligosaccharide-fraction recovered from each extract was subjected to gel permeation chromatography to reveal the distribution of DP (Fig. 2). In addition to a series of fructo-oligosaccharides, glucose and fructose were detected in the fraction from Yacon, but not from Jerusalem artichoke. Yacon and Jerusalem artichoke were stored for a few months, respectively. It was found in Yacon that glucose and fructose increased in amount, and that oligosaccharides decreased. In Jerusalem artichoke, however, oligosaccharides having lower DP were found to increase with a decrease in higher oligosaccharides. Neither glucose nor fructose was detected in Jerusalem artichoke even after a few months storage. No inulo-oligosaccharide was detected in either extract. These findings suggest that both inulin hydrolases are exo-type, and have a different substrate affinity: compared with that from Jerusalem artichoke, the one from Yacon has a rather high affinity to the oligosaccharides having lower DP. From these results, Jerusalem artichoke may well be a better source of fructo-oligosaccharides as foodstuff than Yacon.

Res. Bull. Fac. Agr. Gifu Univ. (56) : 133—138, 1991.

要 約

キクイモおよびヤーコンの塊茎からオリゴ糖を80%エタノール溶液で抽出し、Bio-gel P-2 カラムクロマトグラフィーを用いてオリゴ糖の重合度分布を検討した。抽出物のオリゴ糖組成は、キクイモではフラクトオリゴ糖のみであったのに対して、ヤーコンでは、フラクトオリゴ糖とともにフルクトースとグルコースが検出された。塊茎を数カ月保存すると、キクイモでは重合度の高いオリゴ糖が減少し、低重合度のオリゴ糖が増加した。一方、ヤーコンでは、すべてのオリゴ糖が減少し、フルクトースとグルコースが増加していた。これらの抽出物中には、いずれの場合にもイヌロオリゴ糖は全く検出されず、このことより、両塊茎中に存在するイヌリン加水分解酵素はエキソ型であり、キクイモに比べてヤーコンの酵素は低重合

度のオリゴ糖に対して高い親和性を有するものと推定した。本研究結果は、ヤーコン塊茎に比べてキクイモ塊茎が、フラクトオリゴ糖の工業生産原料に適することを示している。

結 言

天然の甘味料であるフラクトオリゴ糖は健康を増進する作用を持つことから機能性食品（特定保健用食品）の素材として広く用いられている^{1,2)}。この素材の一つであるネオシュガーはフラクトース転移活性を持つ *Aspergillus niger* の固定化菌体あるいは固定化酵素のカラムに55~60%のショ糖溶液を流すことによって作られている²⁾。

一方、キク科植物のキクイモ (*Helianthus tuberosus* L.) は貯蔵炭水化物としてイヌリンを貯えるが、これは乾燥や低温のような外的刺激（ストレス）によって低分子化し、フラクトオリゴ糖になることが報告されている³⁾。また同じ科に属するヤーコン (*Polymnia sonchifolia* POEPP. et ENDLL または *P. edulis* WEDD) はその塊茎中にイヌリンをほとんど含まず、フラクトオリゴ糖を集積すると云われている^{4,5,6)}。そこで我々は収穫直後および3~4ヶ月間保存したキクイモ及びヤーコン塊茎中に含まれるフラクトオリゴ糖の種類と含量を明かにし、機能性食品の素材としての可能性について検討した。

実験方法及び結果

1. 試料：キクイモは岐阜県で栽培，1987年11月及び1988年11月に収穫したものを用いた。ヤーコンは愛知県で栽培，1989年12月及び1990年12月に収穫したものを用いた。

2. フラクトオリゴ糖の抽出：収穫直後の各塊茎を，その水分含量を考慮し最終アルコール濃度が80%になるように冷エタノールを加えミキサーで磨砕した。しばらく放置後上清（抽出液）を分け，残渣は再び80%エタノールで抽出した。抽出液は少量まで濃縮し，水で希釈後クロロホルムで洗浄し，脂質成分を除去した。水層部分は凍結乾燥し，それぞれ収穫直後のキクイモのオリゴ糖画分(A)，ヤーコンのオリゴ糖画分(B)とした。また，収穫後，キクイモの場合は4℃に4ヶ月，ヤーコンの場合は室温(20±2℃)に3ヶ月間保存した各塊茎を凍結乾燥した後，クロロホルム/メタノール(1:1 v/v)混液で脱脂した。次いで前述の場合と同様に80%エタノールでオリゴ糖画分を抽出し，保存したキクイモのオリゴ糖画分(a)及びヤーコンのオリゴ糖画分(b)とした。

各画分の収量は風乾塊茎100gあたりそれぞれ3.9(A), 10.8(B), 9.5(a)および10.3g(b)であった。それぞれの糖含量はフェノール硫酸法によって測定したところ，いずれも約95%であった。

3. オリゴ糖画分のペーパークロマトグラフィー：各オリゴ糖画分はペーパークロマトグラフィー（展開溶媒：1-ブタノール/ピリジン/水(6:4:3 v/v)；発色剤：尿素-磷酸試薬，及びアルカリ性硝酸銀試薬）に供し，糖の種類を検討した。

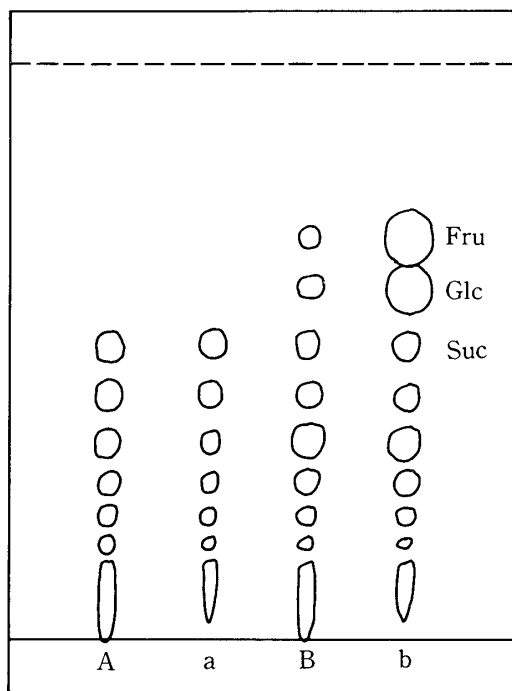


Fig. 1. Paper chromatogram of 80% ethanol extracts.

solvent: 1-butanol/pyridine/water (6:4:3, v/v).

spray reagent: urea-phosphoric acid or silver nitrate.

A, Jerusalem artichoke(fresh).

a, Jerusalem artichoke(reserved).

B, Yacon(fresh).

b, Yacon(reserved).

Fru, fructose; Suc, sucrose; Glc, glucose.

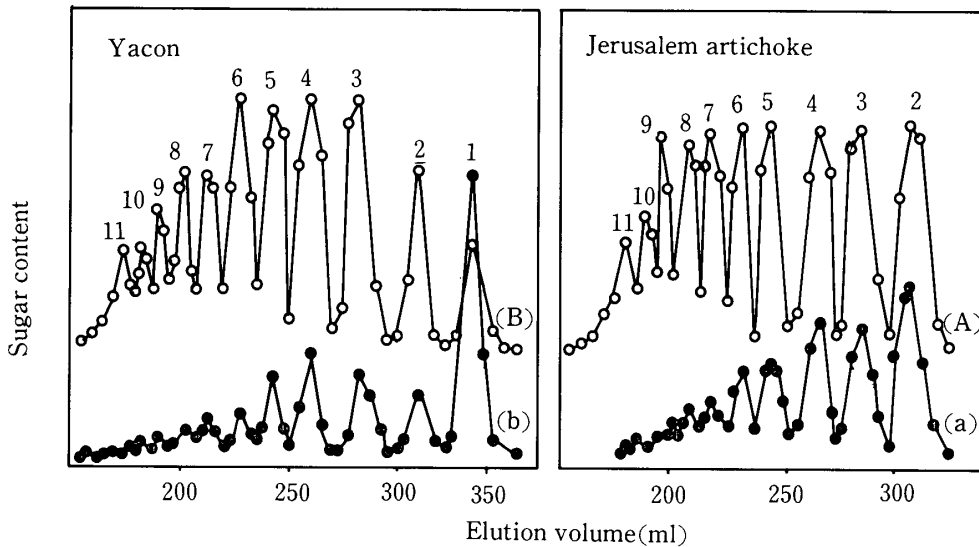


Fig. 2. Elution profiles of the oligosaccharides from Bio-gel P-2 column chromatography.

The peak-number corresponds to degree of polymerization(DP) of the saccharide.

A and B, fresh tubers; a and b, reserved tubers.

Table 1. 80%エタノール抽出物中に占める各オリゴ糖の割合 (%)

	オリゴ糖番号 ¹⁾									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10~
収穫直後 (A)	n.d. ²⁾	17.6	13.7	12.8	11.6	9.2	9.4	7.8	5.7	12.3
収穫後保存(a)	n.d.	27.4	21.4	17.8	9.4	8.4	5.9	3.9	1.7	4.1
収穫直後 (B)	6.7	9.6	15.0	16.3	12.9	11.8	7.9	7.1	4.0	8.9
収穫後保存(b)	53.1	7.8	7.8	9.0	7.0	3.5	3.3	2.5	2.2	2.7

¹⁾ Fig.1のピーク番号に相当する

²⁾ n.d., 検出されず

Fig. 1からも分かるように、ヤーコンでは収穫直後も一定期間保存後も数個のオリゴ糖に相当するスポットの他にグルコース、フルクトースに相当するスポットが検出されたのに対し、キクイモではオリゴ糖に相当するスポットのみで単糖（グルコースおよびフルクトース）に相当するスポットは全く検出されなかった。

4. オリゴ糖画分のBio-gel P-2 カラムクロマトグラフィー：各画分に含まれるオリゴ糖の諸性質を明らかにするため各画分をBio-gel P-2 カラム (2.5×100cm) に供し、各オリゴ糖を単離すると共に、カラムからの溶出パターンから各オリゴ糖の含量比を求めた。結果はFig.2及びTable 1にまとめて示した。

5. オリゴ糖の同定：単離した各オリゴ糖を0.01M塩酸で加水分解 (100℃ 3 hr) した後、常法に従い、TMS誘導体としてガスクロマトグラフィー (GLC) で分析した。得られた各ピークの保持時間から化合物の種類を、またピーク面積比からそれらの量的割合を算出した。GLC分析は水素炎イオン化検出器を装備した島津GC-7A型ガスクロマトグラフで、カラムにShimadzuキャピラリーカラムCBP-10-M25-025 (0.2mm×25m) を用い、カラム温度は200~260℃、4℃/minの昇温で、スプリット比60:1で、N₂を0.5 ml/minで流した。ピーク面積は島津クロマトパックCR-1Aで求めた。その結果、オリゴ糖2, 3, 4, 及び5は、それぞれフルクトースが1, 2, 3及び4分子とグルコース1分子からなる2糖~5糖であるこ

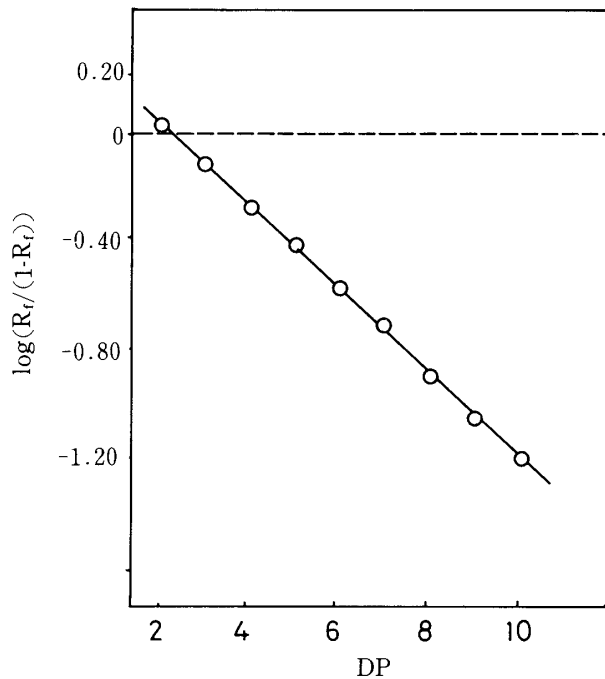


Fig. 3. Relationship between degree of polymerization(DP) and R_f of the oligosaccharides from Jerusalem artichoke(a).

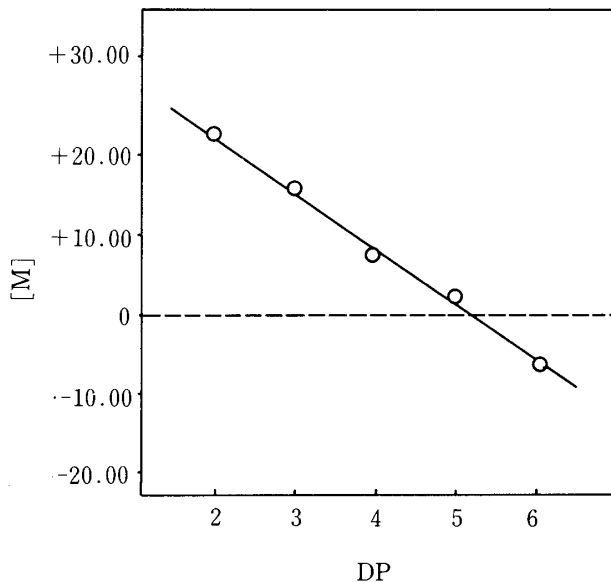


Fig. 4. Relationship between degree of polymerization(DP) and molcular rotations [M] of the oligosaccharides from Yacon (b).

とがわかった。

次に、各オリゴ糖をペーパークロマトグラフィに供して、各オリゴ糖の重合度(DP)と移動率 R_f との関係を求めたところ、直線関係が成立することが認められた(Fig.3)。また各オリゴ糖の分子旋光度[M]と重合度との間にも直線関係が成立し、重合度が増すに連れて、分子旋光度[M]が減少する傾向を示した(Fig.4)。したがって、これらのオリゴ糖は非還元性、構成糖残基間の結合が β 結合で、同一系列のオリゴ糖だとわかった。

さらに糖残基間の結合位置を確認する目的で各オリゴ糖のメチル化分析を行った。即ち、各オリゴ糖は箱守法⁷⁾でメチル化した後、常法に従いアルジトールアセテートとし、ガスクロマトグラフ・質量分析に供した。その結果、オリゴ糖2からは1,3,4,6-テトラ-O-メチル-D-フルクトースと2,3,4,6-テトラ-O-メチル-D-グルコースのアルジトールアセテートが、また重合度3以上のオリゴ糖からは、この2種類の化合物のほかに3,4,6-トリ-O-メチル-D-フルクトースのアルジトールアセテートが検出された。なお、この3,4,6-トリ-O-メチル-D-フルクトースのアルジトールアセテートのピーク面積の全体に対する割合は重合度が増加するにつれ高くなっているのが認められた。従って、一連のオリゴ糖分子は直線状で、残基間の結合は2→1結合であり、グルコース残基は分子の末端を占めていることがわかった。

また、¹³C-NMR分析で、グルコース残基のC-1の化学シフトが約93ppm(Fig.5)に認められたことからグルコース残基は α -アノマの配向を取っていることがわかった。

考 察

収穫直後及び収穫後保存したキクイモ、ヤーコンからの80%エタノール抽出物の風乾塊茎に対する収率はそれぞれ3.9(A)、10.8(B)、9.5(a)及び10.3%(b)であり、その糖含量はいずれに於いても約95%であった。抽出物の糖組成は、キクイモの場合はほとんどフルクトースとグルコースからなるフラクトオリゴ糖であるのに対して、ヤーコンの場合はフラクトオリゴ糖のほかに単糖類であるフル

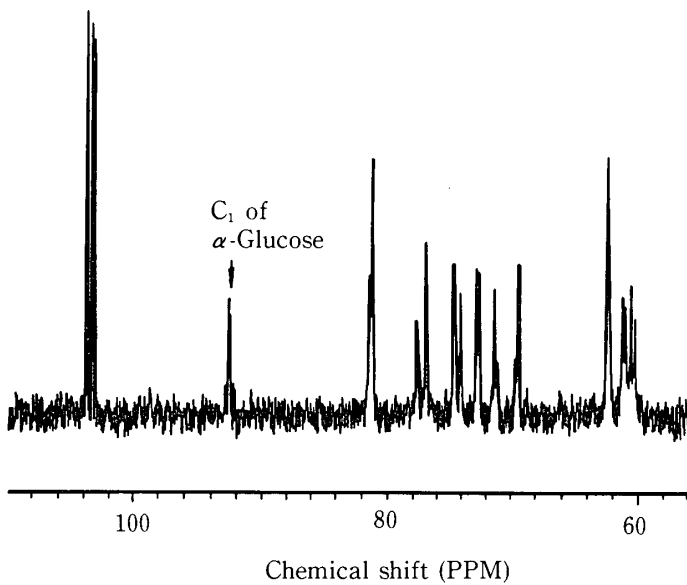


Fig. 5 ^{13}C -NMR spectrum in D_2O of oligosaccharide 4.

Condition: external field, 67.80 MHz; spectral window, 18050 Hz; cycling time, 1.5s; scans, 1500; temperature, 25°C .

量はそれぞれ48.6%(a), 44.2%(B)と、大差がなかったが、それ以外の糖を見るとキクイモ(a)の場合は単糖が含まれず、シュクロースが27.4%, 高級オリゴ糖が24.0%含まれるのに対し、ヤーコン(B)の場合は単糖6.7%, シュクロース9.6%, 高級オリゴ糖39.5%となっている。これより、キクイモの塊茎の方がヤーコンの塊茎よりフラクトオリゴ糖の工業生産原材料として適している云えるだろう。

数ヶ月保存した塊茎中のオリゴ糖を収穫直後のそれと比較してみると、Fig.2及びTable 1からも分かるようにキクイモでは重合度5以上の高級オリゴ糖が減少し、重合度3, 4のオリゴ糖及びシュクロースの割合が増加しているのに対し、ヤーコンではシュクロースを含めオリゴ糖が減少し、単糖(グルコース及びフルクトース)が極端に増加しているのが認められる。キクイモ及びヤーコン塊茎いずれに於いても検出された重合度3以上のオリゴ糖はすべて末端にシュクロース残基を有する所謂フラクトオリゴ糖であって、グルコース残基を末端に有していない所謂イヌロオリゴ糖はまったく検出されなかった。この事はキクイモ及びヤーコン塊茎中に含まれるイヌリンを低分子化させる加水分解酵素は共にエキソ型の β -フラクトフラノシダーゼであることを意味している。

しかしながらキクイモに於いて、重合度3~4のオリゴ糖が増加したという事実から、キクイモの酵素はヤーコンの酵素に比較して高分子のオリゴ糖に対して高い親和性を有し、重合度3, 4のオリゴ糖に対する親和性は極端に低下していると推定される。キクイモ塊茎からはグルコース及びフルクトースの単糖類が検出されず、ヤーコン塊茎からは単糖が検出されたという事実は、1)両者の貯蔵温度に起因するか否か、あるいは2)インペルターゼが塊茎中に存在するか否かよりむしろ前述の β -フラクトフラノシダーゼの重合度の違いによる基質親和性の違いによるものではないかと推定されるが、両塊茎中の β -フラクトフラノシダーゼについてはフラクトオリゴ糖の効率良い生産のためにも今後更に検討する必要があるように思われる。

謝 辞

本研究の一部は日本精糖株式会社からの奨学研究費を使用して行ったものであり、深く感謝の意を表します。

クトースとグルコースが検出された。重合度3~9のオリゴ糖の風乾塊茎に対する含量はそれぞれ2.6%(A), 6.2%(a), 7.7%(B)及び3.4%(b)であった。キクイモの塊茎の生産量を $30\text{t/ha}^8)$, ヤーコンの塊茎の生産量を $54\text{t/ha}^4)$ とすれば重合度3~9のオリゴ糖を約 2t/ha (a), 4.2t/ha (B)含まれていることになる。したがって、キクイモ及びヤーコンの塊茎はフラクトオリゴ糖の工業生産における低コストの原材料として期待される。フラクトオリゴ糖の収率を考えると、収穫後保存したキクイモと収穫直後のヤーコンの塊茎の利用価値が高いと云えるであろう。またフラクトオリゴ糖が機能性食品の素材として用いられるとき、重合度の余り大きくない、所謂低重合度のオリゴ糖含量の高い方が望ましいとされている。80%エタノール抽出物に含まれる重合度3~5のオリゴ糖の含

文 献

- 1) 日高秀昌：健康志向の新しい食品素材フラクトオリゴ糖．化学と生物 **21**：291-293, 1983.
- 2) 日高秀昌・栄田利章・足立 堯・斉藤安弘：フラクトオリゴ糖の工業生産とその利用開発．農化誌 **61**：915-923, 1987.
- 3) Praznik, W. and Beck, R.H.F.: Inulin composition during growth of tubers of *Helianthus tuberosus*. *Agric. Biol. Chem.* **51**：1593-1599, 1987.
- 4) 浅見輝男・大山卓爾・南沢 究：新しい根菜ヤーコン．化学と生物 **27**：813-815, 1989.
- 5) 浅見輝男・久保田正亜・南沢 究・月橋輝男：アンデス高地原産の新しい根菜ヤーコンの化学組成．土壌誌 **60**：122-126, 1989.
- 6) 浅見輝男・大山卓爾・南沢 究・月橋輝男：多量のフラクトオリゴ糖を含む新しい根菜ヤーコン．農業および園芸 **64**：1033-1035, 1989.
- 7) Hakomori, S.: A Rapid Permethylation of Glycolipid, and Polysaccharide Catalyzed by Methylsulfinyl Carbanion in Dimethyl Sulfoxide. *J. Biochem.* **55**：205-208, 1964.
- 8) 農山漁村文化協会：“農業技術大系”，野菜編 **11**：107-109, 198