

核磁気共鳴法によるサツマイモジュース中の遊離糖の非破壊分析

佐藤 哲生・高畠 康浩・野田 高弘・杉田 浩一¹⁾

(九州農業試験場, ¹⁾宮崎県 JA 食品開発研究所)

Nondestructive Analysis of Free Sugars in Sweet Potato Juice by C-13 Nuclear Magnetic Resonance Method

Tetsuo SATO, Yasuhiro TAKAHATA, Takahiro NODA, and Koichi SUGITA¹⁾

(Kyushu Natl. Agric. Exp. Stn., ¹⁾Miyazaki JA Research & Development Inc.)

ガット・ウルグアイラウンドの決着により、日本の農業は国際競争の荒波に曝されることになる。南九州の主要作物であるカンショも例外ではない。澱粉用のカンショも非常に大きな影響を受けると考えられる。これに対処するため、新たな品種による新たな需要喚起と地域振興が望まれる。九州農試で育成したアヤムラサキ（九州113号、アントシアン系）⁴⁾および九州114号（カラテン系）⁴⁾を原材料に、宮崎県 JA 食品開発研究所で、サツマイモジュースが試作された。一方、核磁気共鳴（NMR）法は、有機化合物の構造決定に広く用いられているが、農産物や食品の分析にも用いられるようになってきた²⁾。本報告では、C13-NMR 法による、サツマイモジュース中の遊離糖の非破壊分析の可能性を検討し、製品開発のための品質管理への適用性を探った。

材料および方法

1. 材料

標品としてグルコース・フラクトース・シュークロース溶液（0.1M濃度）を調製した。一方、サツマイモジュースは、ジュース3容に、水1容を加えて希釀した。NMRシグナルの標準物質として、いずれにも、最終濃度が0.05%（v/v）となるように、1,4-dioxane を添加した。

2. NMR測定

核磁気共鳴装置は、FT-NMR Spectrometer (CPX/EX400, 日本電子) を用いた。標品またはサツマイモジュースを、NMR 試料管（ $\phi = 5\text{ mm}$ ）に、深さ 4 cm とり、測定を行った。NMR 試料管は 16 回/分で回転させた。C13-NMR 測定条件は、パルス幅 4.3 μsec (45度パルス), 積算回数 400 回, データポイント数 32,768 点, 観測幅 10,000 Hz, パルス・ディレー 0.5 sec, ブロードニングファクター 1.84 Hz であった（条件1）。また、パル

ス幅 2.8 μsec (30度パルス), 積算回数 800 回, データポイント数 32,768 点, 観測幅 10,000 Hz, パルス・ディレー 5.0 sec, ブロードニングファクター 1.84 Hz という計測条件でも測定した（条件2）。いずれも完全デカップリングモードで計測した。なお、1,4-dioxane のシグナルを 67.4 ppm に設定した。

3. 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析

ジュース中の糖の分析は、1,000倍に希釀後、フィルター（サンプレッピング 4-GV, 孔径 $0.22\text{ }\mu\text{m}$, 日本ミリポアリミテッド）で濾過し、高性能アニオン交換クロマトグラフィーとパルストアンペロメトリー（検出器）を組み合わせた糖類分析システム：Dionex BioLC system (Dionex Co., Sunnyvale, Calif.) を用いて行った³⁾。

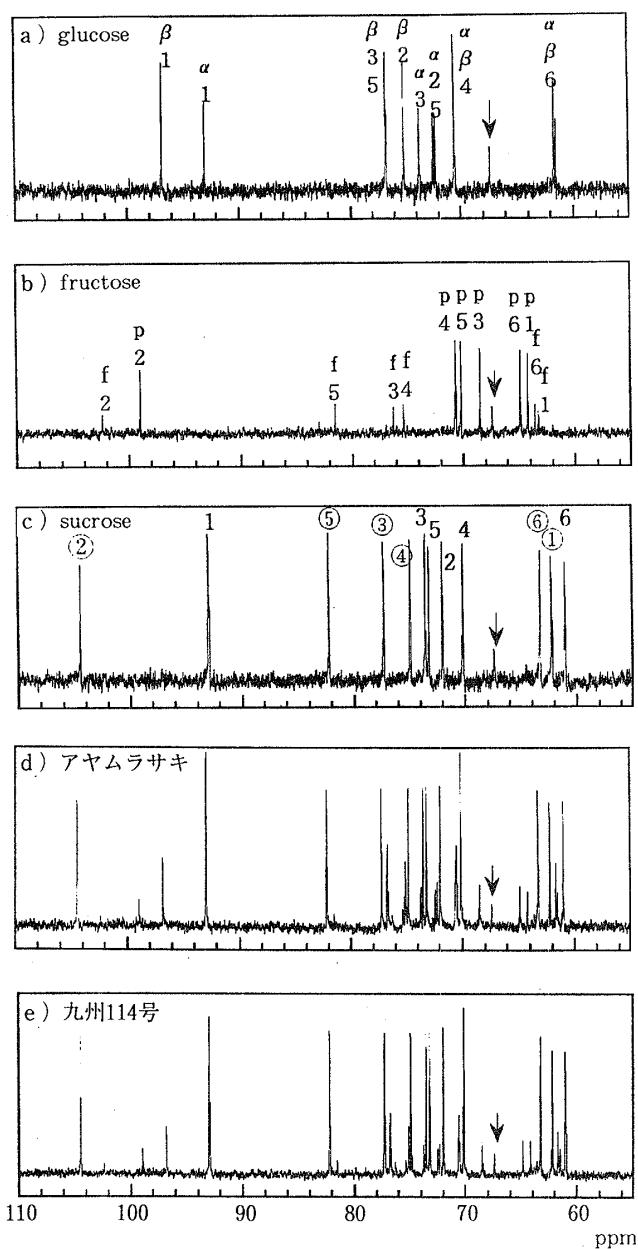
結果および考察

第1図にNMRチャートを示した。C13-NMR法では、水（プロトン）とは無関係に、溶けている有機化合物中の炭素のシグナルが得られる。第1図の矢印は、1,4-dioxane のシグナルを示す。この位置には、遊離糖のシグナルは現れない。グルコースは、水溶液中では、第2図a)に示す α アノマーと β アノマーの平衡状態にある。フラクトースは、水溶液中では、主に 6員環と 5員環の構造の平衡状態にある（第2図b））。第1図c)のシュークロースでは、第1図a)の α アノマーおよび第1図b)の 5員環構造が組合わざったチャートが得られた。それぞれのシグナルの帰属を第1図中に示した¹⁾。

第1図 d,e) に、アヤムラサキおよび九州114号を原料とするサツマイモジュースのNMRチャートを示した。これらのチャートから、サツマイモジュース中の遊離糖は、シュークロースが大部分を占め、次いでグルコース、

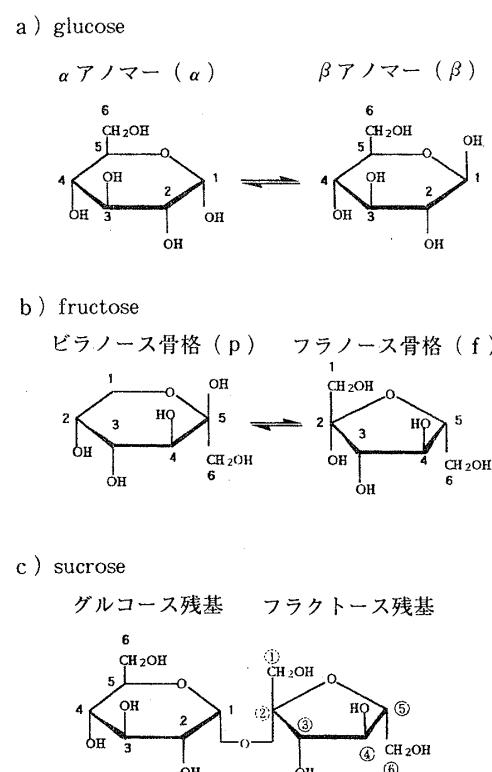
平成7年9月21日 第72回講演会（第58回九州農業研究発表会と共に）で発表

キーワード : NMR, HPLC, 遊離糖, 分析, サツマイモ
ジュース



第1図 遊離糖標準溶液およびサツマイモジュースのC13-NMRチャート
矢印は、1,4-dioxane(67.4ppm)を示す。

フラクトースが含まれていることが観察された。1,4-dioxaneの濃度を等しくしているので、67.4ppmのピークの高さに対する96.9ppm(グルコース), 99.0ppm(フラクトース), 104.6ppm(シュークロース)のピークの高さの比をもとに、ジュース中の遊離糖濃度を算出すると、第1表のようになった。なお、条件2は、計測に時間を要するが、炭素の比をより正確に反映する測定法である。一方、条件1は、既定値による迅速な通常モードである。C13-NMR法による遊離糖の測定結果は、HPLCによる分析結果とほぼ一致し、とくに、条件2での測定結果が良かった。さらに、この結果は、ジュー



第2図 糖の構造とNMRシグナルへの帰属
(第1図参照)

第1表 糖分析の結果(%(W/V))

	HPLC	NMR*	
		条件1	条件2
アヤムラサキ			
グルコース	2.57	2.46	2.78
フラクトース	1.26	1.18	1.12
シュークロース	6.82	6.55	6.91
Total	10.65	10.18	10.81
九州114号			
グルコース	2.08	1.77	2.25
フラクトース	1.29	1.16	1.12
シュークロース	8.06	7.64	7.81
Total	11.42	10.58	11.18

*ジュースの目的の糖の高さ×標品のdioxaneの高さ
×標品の目的の糖濃度×(希釀率:4/3)

ジュースのdioxaneの高さ×標品の目的の糖の高さ

試作に当たって、シュークロースを添加して、Brixが11になるように調整したことにも合致する。

摘要
C13-NMR法は、ジュース等液体試料中の遊離糖の測定に適用でき、抽出操作や濾過操作を省略でき非常に簡便である。

引用文献

- 1) Bock,K., C.Pedersen and H.Pedersen1984. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Data for Oligosaccharides. in *Advanced in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, Vol 42(Edited by Tipson,R.S. and D.Horton). pp193-225. Academic Press Inc., London.
- 2) 石田信昭 1992. 青果物の非破壊評価－NMRによる生体計測 園芸学会シンポジウム講演要旨 194—205.
- 3) Noda,T., Y.Takahata, T.Nagata and N.Shibuya. 1994. Chemical Composition of Cell Wall Material from Sweet Potato Starch Residue, Staerke, 46(6): 232—236.
- 4) 山川 理 1995. 甘しょの新用途品種開発と利用について 平成7年度九州農林水産業研究成果発表会 講演要旨 1—6. 1) 山川 理 1995. 甘しょの新用途品種開発と利用について 平成7年度九州農林水産業研究成果発表会講演要旨 1—6.