

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・高畑 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マラサキ(九州113号, アントシアン系)⁴⁾および九州114号(カロテン系)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容を加えて希釈した。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 (CPF/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($\phi=5$ 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 $4.3\mu\text{sec}$ (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10,000Hz, パルス・デイレイ0.5sec, ブロードニングファクター1.84Hzであった(条件1)。また, パル

ス幅 $2.8\mu\text{sec}$ (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10,000Hz, パルス・デイレイ5.0sec, ブロードニングファクター1.84Hz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67.4ppmに設定した。

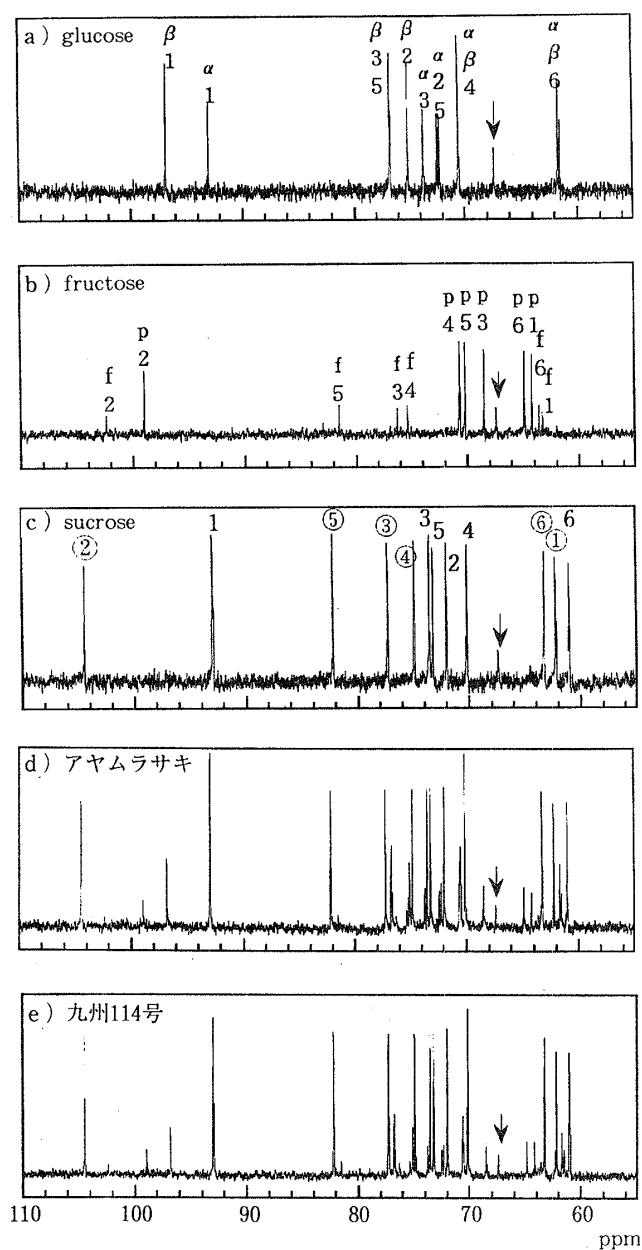
3. 高速液体クロマトグラフィー(HPLC)分析

ジュース中の糖の分析は, 1,000倍に希釈後, フィルター(サンプレップ4-GV, 孔径 $0.22\mu\text{m}$, 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員環構造が組合わさ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, アヤマラサキおよび九州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, シュクロースが大部分を占め, 次いでグルコース,



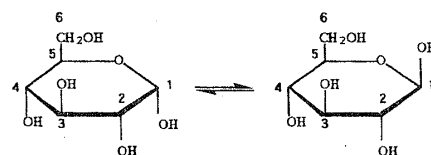
第1図 遊離糖標品溶液およびサツマイモジュースの ^{13}C -NMRチャート
矢印は、1,4-dioxane(67.4ppm)を示す。

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。 ^{13}C -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、ジュース

a) glucose

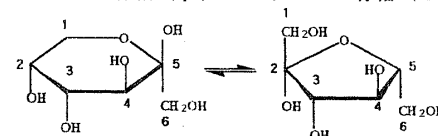
α アノマー (α)

β アノマー (β)



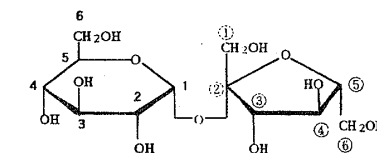
b) fructose

ピラノース骨格 (p) フラノース骨格 (f)



c) sucrose

グルコース残基 フラクトース残基



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))

	H P L C	NMR*		
		条件 1	条件 2	
アヤマラサキ				
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×(希釈率: 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合致する。

摘 要

^{13}C -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. Pedersen 1984. 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.