

サツマイモに含まれるモノテルペン配糖体の分布

| | |
|-------|---|
| 誌名 | 日本醸造協会誌 = Journal of the Brewing Society of Japan |
| ISSN | 09147314 |
| 著者名 | 高峯,和則 吉崎,由美子 山本,優 吉竹,一哉 橋本,文雄 玉置,尚徳 鮫島,吉廣 |
| 発行元 | 日本醸造協会 |
| 巻/号 | 107巻10号 |
| 掲載ページ | p. 782-787 |
| 発行年月 | 2012年10月 |

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



サツマイモに含まれるモノテルペン配糖体の分布

高峯和則¹・吉崎由美子¹・山本 優²・吉竹一哉¹・橋本文雄³・玉置尚徳¹・鮫島吉廣¹(¹鹿児島大学農学部附属焼酎・発酵学教育研究センター, ²白金酒造(株), ³鹿児島大学農学部生物生産学科)

平成24年3月12日受理

The distribution of monoterpene glycosides in sweet potato

Kazunori TAKAMINE¹, Yumiko YOSHIZAKI¹, Yu YAMAMOTO², Kazuya YOSHITAKE¹, Fumio HASHIMOTO³,
Hisanori TAMAKI¹ and Yoshihiro SAMESHIMA¹*(¹Education and Research Center for Fermentation Studies and ³Agricultural Sciences and Natural Resources, Faculty of Agriculture, Kagoshima University, 1-21-24, Korimoto, Kagoshima, 890-0065, and ²Shiragane Shuzo Co., Ltd. Aira, Kagoshima, 899-5651)*

The study investigated the distribution of monoterpene glycoside in a sweet potato tuber. The steamed tuber was divided into 11 parts and powdered after being freeze-dried. Monoterpene glycoside-rich fractions were extracted from the freeze-dried samples using methanol. This fraction was subjected to GC-MS analyses to quantitatively liberate monoterpene alcohol before and after enzyme treatment. Nerol and geraniol were liberated efficiently by β -glucosidase while linalool and α -terpineol were done so by β -primeverosidase. However, citrionelool was not liberated by either enzyme treatment. These results showed that the monoterpene alcohols except for citrionelool existed as glycosides in sweet potato tuber. Consequently, nerol, geraniol, linalool, and α -terpineol contents were compared between different parts of the tuber. The greatest amount of nerol was liberated from the center part of tuber, comprising 38% of the total nerol content. Meanwhile, geraniol, linalool, and α -terpineol were mainly distributed to the skin part, respectively comprising 37%, 66% and 60%. Our results further showed that the center part of the tuber had relatively small amounts of linalool and α -terpineol; in particular, linalool was not found in the center part. These results showed that the distribution of monoterpene glycoside differed among the tuber tissues.

Key words : 芋焼酎, サツマイモ, モノテルペンアルコール, 分布, 配糖体

緒言

本格焼酎はエタノールと水以外の成分として、高級アルコール類、脂肪酸エステル類、有機酸、ミネラルなどが含まれており、その含有量は0.2%程度である。しかしこの微量成分が、本格焼酎にとっては大きな意味を持っている。芋焼酎や黒糖焼酎などの原料別やメ

ーカー毎の風味の違いは全てこの微量成分に由来し、焼酎の品質や消費動向にも影響を与える。焼酎メーカーではこの微量成分濃度や組成を変化させ差別化を図るために、サツマイモの薄皮を剥いた磨き芋仕込みや芋麹仕込み、アントシアン色素を含むサツマイモを使った焼酎造りなど様々な工夫を凝らしている。

芋焼酎の特徴香はローズオキシイド^{1,2)}やモノテル

本論文については、*印著者あてに連絡ください。

ペンアルコール³⁾、 β -ダマセノン^{1),4)}などの微量成分が関与していることが報告されている。ローズオキサイドはシトロネロールが発酵過程で酸触媒による化学的変換作用により変換し、蒸留工程で変換が促進されて生成することが明らかにされている²⁾。また、モノテルペンアルコールの生成機構は、Ota etc³⁾によるとサツマイモにはネリル配糖体、ゲラニル配糖体、リナリル配糖体および α -テルピネ配糖体が存在するが、麴の β -グルコシダーゼはリナリル配糖体及び α -テルピネ配糖体にはほとんど作用しない。そのため、二次もろみの発酵過程ではネリル配糖体およびゲラニル配糖体のみが β -グルコシダーゼの作用を受けネロールとゲラニオールが遊離し、それらの一部が酵母によりシトロネロールに、また、蒸留工程で酸および熱の作用でリナロールと α -テルピネオールに変換されると報告している³⁾。ゲラニル配糖体やネリル配糖体などの芋焼酎の特徴香に寄与する成分は、サツマイモの両端部に多く含まれていることが経験的に知られており、サツマイモの前処理工程で両端部を除去する理由の一つになっている。しかし、モノテルペン配糖体がサツマイモにどのように分布しているかについては全く明らかにされていない。

一方、果物や植物の香気に関与する配糖体化合物の定量的研究は対象となる配糖体が市販されていないため、ほとんどが加水分解により生じたアグリコンの分析により行われている。サツマイモに含まれる配糖体においてもこれまで構造解析を行った報告はない。

そこで、本報ではサツマイモに含まれるモノテルペン配糖体の分布を明らかにすることを目的とし、サツマイモから抽出したモノテルペン配糖体に β -グルコシダーゼおよび β -プリメベロシダーゼを作用させ、遊離したモノテルペンアルコールをGC-MSで定量しこの値を基にモノテルペン配糖体の分布を求めたので報告する。

実験方法

1. サツマイモの処理

サツマイモは芋焼酎の原料として最も多く利用されているコガネセンガンを用いた。なお、サツマイモは米や大麦と異なり形状が不均一であり、また、傷んだ部位にはモノテルペンアルコールを多く含むため⁵⁾、サンプリング方法が非常に重要と考えられた。そこで、

外観は条溝が少なくまた傷みがなく、大きさは200g～250g程度の中サイズのものを選抜した。また、サツマイモは産地や圃場、収穫時期、貯蔵の有無などによっても成分組成が異なることが経験的に知られているため、サツマイモの産地として有名な南さつま市の圃場のコガネセンガンを、最盛期である10月中旬に収穫したものをを用いた。

サツマイモを水洗後蒸し器で60分間蒸煮した後、Fig. 1に示す11の部位に分け凍結乾燥後、乳鉢で250 μ m以下に粉碎したものを試料とした。なお、11の部位の分け方はまず両端を全長の10%ずつ切り取り茎側を最上部、反対側を最下部とした。次に、残りの部分を上部、中部、下部に三等分し、そしてそれぞれの部位を形成層より表皮側を表皮部、形成層部および形成層より内側を中心部とした。

2. モノテルペン配糖体画分の抽出

サツマイモからのモノテルペン配糖体画分の抽出は、マンゴーの配糖体抽出法⁶⁾を一部改変して行った。すなわち、試料2.0gにペンタン・ジクロロメタン(2:1)混合液30mlを加えてホモジナイズ(15,000rpmで1分間)し遊離テルペンアルコールを抽出した。脱脂綿で濾過して、残渣にペンタン・ジクロロメタン(2:1)混合液30mlを加え、同様に抽出・濾過工程を2回繰り返した。この操作で得られた濾液を遊離テルペンアルコール画分とした。

脱脂綿上の残渣とメタノール100mlを200ml容丸底フラスコに加え冷却管を施して水道水で冷却しつつ、マントルヒーターで沸騰させモノテルペン配糖体画分を1時間抽出した。脱脂綿で濾過し、残渣にメタノール100mlを加え、同様に抽出・濾過工程を2回繰り返した。この操作で得られた濾液をモノテルペン配糖体画分とした。

遊離テルペンアルコール画分は常温で乾燥させた後、2.5%エタノール5mlを加えGC-MSで分析を行ない、サツマイモから遊離するモノテルペンアルコールを定量した。

3. 酵素反応

モノテルペン配糖体画分に無水硫酸ナトリウム1gを加えて脱水後、エバポレータにてメタノールを除去した。0.1Mクエン酸緩衝液(pH 5)5mlに溶解し、 β -グルコシダーゼ(東洋紡績(株))15mgまたは β -プリメベロシダーゼ(商品名:アロマーゼ、天野エンザ

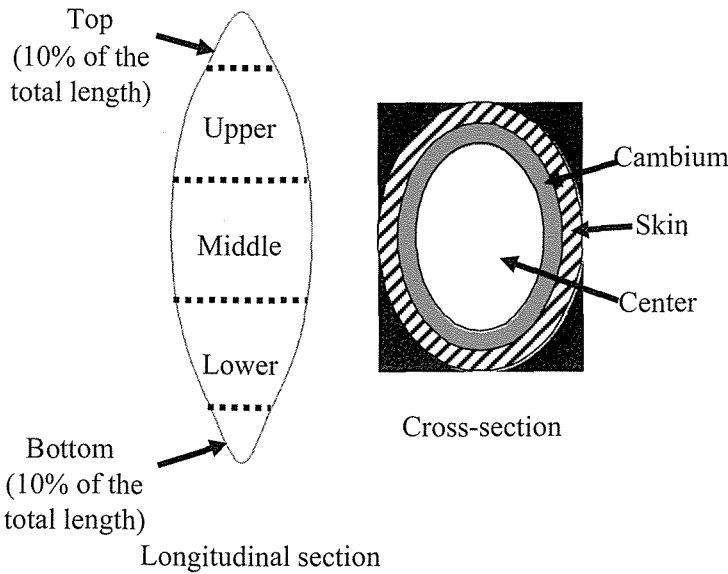


Fig. 1 Schematic representation of a sweet potato divided into 11 parts.

イム (株) 100mg を加えて 40℃ で 16 時間反応させた。この溶液に 5% エタノール 5ml を加えて、生成したモノテルペンアルコールを GC-MS で分析した。

4. GC-MS 分析

GC-MS 分析は前報²⁾に従った。すなわち、試料 10ml を専用バイアルに入れてポリジメチルシロキサン樹脂をコーティングした攪拌子 (Twister, GERSTEL (株)) を室温で 1 時間攪拌 (1,500rpm) した。攪拌子を取り出し蒸留水にて洗浄後、余分な水分をキムワイプで取り除いた。この攪拌子を TDS 加熱脱着装置 (GERSTEL TDS3; GERSTEL (株)) に設置し GC-MS で分析した。成分の同定は、Agilent ChemStation ソフトウェアと NIST05a マススペクトルライブラリーおよび AromaOffice (西川計測 (株)) で算出したリテンションインデックス (RI) から行った。定量に使用したイオンはシトロネロール、ネロールおよびゲラニオールが $m/z=69$ 、リナロールが $m/z=93$ 、 α -テルピネオールが $m/z=59$ を用いて行い、それぞれの定量用イオンの面積から絶対検量線法を用いて定量した。なお、標準物質は分析する試料と同じアルコール濃度溶液および緩衝液に溶解させて検量線を作製した。

実験結果と考察

1. サツマイモに含まれる遊離テルペンアルコール
サツマイモに存在する遊離テルペンアルコールは、ゲラニオールが $0.5\mu\text{g}/\text{kg}$ 検出された。しかし、ネロール、シトロネロール、リナロールおよび α -テルピネオールは検出されなかった。

2. モノテルペン配糖体画分からのモノテルペンアルコールの遊離

モノテルペン配糖体画分にはモノテルペンアルコールは検出されなかった。しかし、モノテルペン配糖体画分を酵素処理すると Table 1 に示すとおり、 β -グルコシダーゼ処理では、ゲラニオールおよびネロールがそれぞれ生サツマイモ重量当たりで $8.8\mu\text{g}/\text{kg}$ と $5.3\mu\text{g}/\text{kg}$ 検出されたが、リナロールおよび α -テルピネオールは検出されなかった。一方、 β -プリメベロシダーゼではゲラニオール、ネロール、リナロールおよび α -テルピネオールがそれぞれ 4.5, 2.3, 1.2 および $23.4\mu\text{g}/\text{kg}$ 検出された。また、 β -グルコシダーゼと β -プリメベロシダーゼを併用すると β -プリメベロシダーゼのみを作用させた値とほぼ同等であった。なお、リナロール、 α -テルピネオール、シトロネロール、ネロールまたはゲラニオールが $1\text{mg}/\text{L}$ およびエタノールが 2.5% になるように 0.1M クエン酸緩衝液

Table 1 Effect of the type of enzyme on the production of mono-terpene alcohols from a monoterpene glycoside fraction

| Enzymes | Compounds | $\mu\text{g}/\text{kg}$ -fresh weight | Standard deviation |
|---|---------------------|---------------------------------------|--------------------|
| β -Glucosidase | Geraniol | 8.8 | 1.0 |
| | Nerol | 5.3 | 0.3 |
| | Linalool | N.D. | - |
| | α -Terpineol | N.D. | - |
| β -Prineverosidase | Geraniol | 4.5 | 0.4 |
| | Nerol | 2.3 | 0.1 |
| | Linalool | 1.2 | 0.1 |
| | α -Terpineol | 23.4 | 0.5 |
| β -Glucosidase and β -Prineverosidase | Geraniol | 5.3 | 0.3 |
| | Nerol | 2.3 | 0.1 |
| | Linalool | 1.6 | 0.1 |
| | α -Terpineol | 22.8 | 0.4 |

(pH 5) 調製した溶液を 40°C で 16 時間保温したが、別のモノテルペンアルコールに変換しないことを確認している。佐藤ら⁷⁾は二糖配糖体に特異的に作用する β -プリメベロシダーゼを芋焼酎の二次もろみに添加すると、芋焼酎は α -テルピネオール濃度が 10 ~ 30 倍増加し、リナロールが 2 ~ 5 倍、ネロールが 2 ~ 4 倍、ゲラニオールは 1.5 ~ 2 倍増加することから、モノテルペンアルコールが二糖配糖体としてサツマイモに存在することを示唆した。 β -プリメベロシダーゼは β -プリメベロシド (キシロピラノシル β 1-6 グルコピラノシド) を分解する酵素である。これらのことから、リナリル配糖体および α -テルピニル配糖体は主に β -プリメベロシドが結合した配糖体としてサツマイモ中に存在することが示唆された。

3. サツマイモにおけるモノテルペン配糖体の分布

Table 1 の結果から、ゲラニオールとネロールは β -グルコシダーゼを用いることで、またリナロールと α -テルピネオールは β -プリメベロシダーゼにより効率よく遊離することが認められた。そこで、モノテルペン配糖体の分布を調べるために、Fig. 1 に示す 11 の部位に分けた試料からメタノール抽出したモノテルペン配糖体画分を 0.1M クエン酸緩衝液 (pH 5) 10ml に溶解して 5ml ずつに分けて、それぞれに β -グルコシダーゼまたは β -プリメベロシダーゼを加えて酵素反応をさせた。そして反応液中のモノテルペンアルコールを定量し、得られた値からモノテルペン配糖体の分布を求めた。なお、分析結果はサツマイモ三個の平均値を示している。

Fig. 2 に示すように、ネロール、ゲラニオール、リ

ナロールおよび α -テルピネオールのいずれも最上部、最下部および表皮部において高濃度に分布し、また、表皮部では上部と下部に多く分布する傾向が認められた。

ネロールはサツマイモ全体に分布しており、最上部が 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ と最も高濃度で、次に表皮部が平均濃度 24 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であった。形成層部から中心部では 11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 前後とほぼ均等に分布しており、表皮部平均濃度と比べて約 45% 程度であった。ゲラニオールもネロール同様に最上部で 68 $\mu\text{g}/\text{kg}$ と最も高濃度であった。形成層部では約 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、中心部では約 7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であり、それぞれ表皮部平均値の 22% および 16% と、ネロールと比べて表皮部の濃度割合が大きいことが分かった。一方、リナロールと α -テルピネオールでは表皮部に最も高濃度に分布し、それぞれの平均値は約 11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ と約 147 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であり、形成層部平均値はそれぞれ 1.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ および 19 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であったが、中心部ではほとんど検出されなかった。

次に、11 部位の乾燥重量を測定し、その割合を算出した結果について Table 2 に示す。最上部および最下部はそれぞれ 4.0% および 5.8%、表皮部、形成層部および中心部の上部、中部および下部の合計はそれぞれ 13.0%、26.0% および 51.3% であり、中心部重量が全体の半分以上を占めた。これらの値と第 2 図に示すネロール、ゲラニオール、リナロールおよび α -テルピネオールの濃度からサツマイモに含まれる部位毎の重量割合を算出し、その結果を Fig. 3 に示す。

ネロールは最上部濃度が 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ と部位別では最も高濃度であったが、最上部の重量割合は 4.0% であ

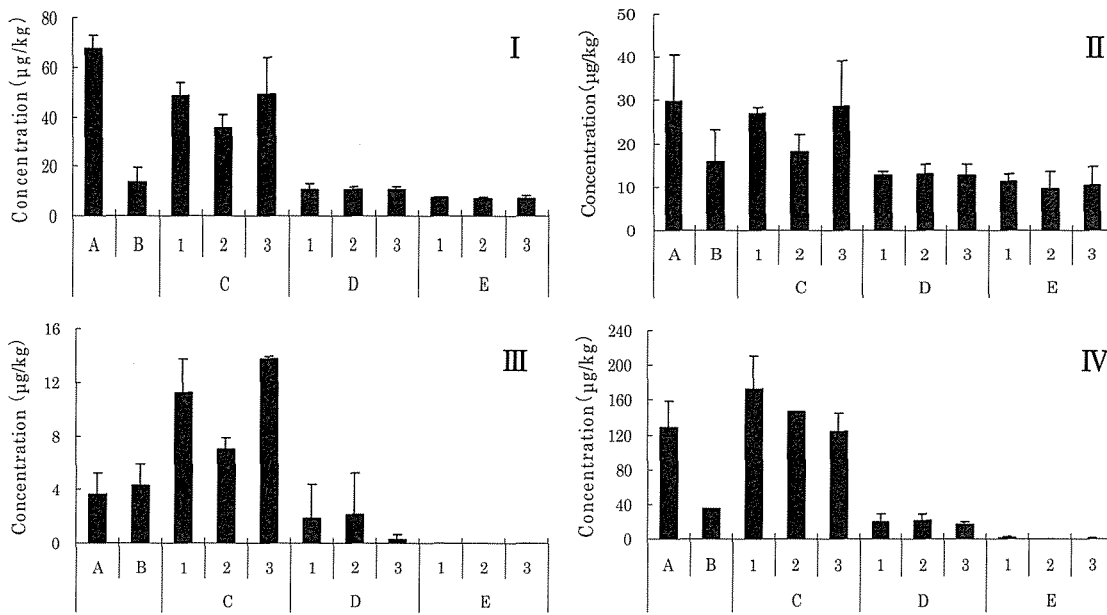


Fig. 2 Concentration distributions of Geraniol (I), Nerol (II), Linalool (III) and α -Terpineol (IV) in a sweet potato. A : Top, B : Bottom, C : Skin, D : Cambium, E : Center
1 : Upper, 2 : Middle, 3 : Lower

Table 2 Dry weight distribution of 11 parts of a sweet potato.

| Part | % of total dry weight | |
|---------|-----------------------|------|
| Top | 4.0 | |
| Bottom | 5.8 | |
| Skin | Upper | 5.1 |
| | Middle | 3.2 |
| | Lower | 4.7 |
| | Total | 13.0 |
| Cambium | Upper | 8.9 |
| | Middle | 7.5 |
| | Lower | 9.6 |
| | Total | 26.0 |
| Center | Upper | 18.5 |
| | Middle | 10.7 |
| | Lower | 22.1 |
| | Total | 51.3 |

ったため、サツマイモ全体に占める最上部含有量は8.4%と算出された。一方、中心部濃度は11µg/kg程度であったが、中心部重量割合が51.3%であったため、中心部含有量は38.6%と最も高い割合で分布することがわかった。

グラニオール、リナロールおよび α -テルピネオールは表皮部含有量が最も高く、その含有量はそれぞれ

37.4%、65.9%および60.3%であった。また、リナロールは中心部には検出されず、 α -テルピネオールは1.7%と非常に低い割合で分布することがわかった。

以上の結果から、サツマイモに含まれるモノテルペン配糖体の分布を明らかにすると共に、配糖体の種類によって分布が異なることを初めて明らかにすることができた。また、サツマイモのサイズが大きくなるほどその表皮部割合は小さくなるため、今回の結果からサツマイモのサイズとモノテルペン配糖体濃度には負の相関があるといえる。このことは、小ぶりのサツマイモのみで製造した芋焼酎はモノテルペンアルコールを高濃度を含み柑橘香のある華やかな酒質となり、大きなサツマイモでは柑橘香が抑えられふよかな酒質になる可能性を示唆するものであり、サツマイモのサイズ毎に芋焼酎を製造することで酒質の多様化が図られることが期待できる。

今回使用したサツマイモは、同一圃場から収穫した良質のサツマイモ3個を用いた。しかし、サツマイモは産地や圃場、収穫時期によって成分組成が異なることが経験的に知られているため、今後、様々な条件でサンプリングを行い、モノテルペン配糖体濃度とその分布および酒質との関係について詳細に検討する必要

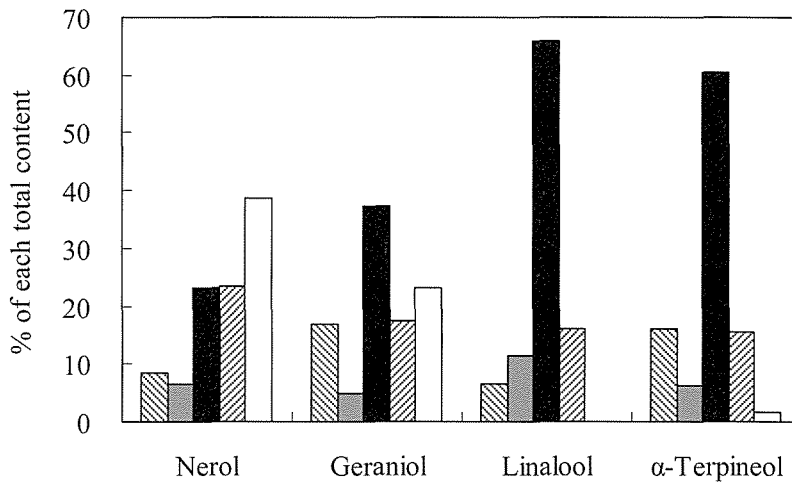


Fig. 3 Content distribution of monoterpenic alcohol in various parts of a sweet potato.

▨ : Top, ■ : Bottom, ● : Skin, ▨ : Cambium, □ : Center

がある。

初めて明らかにすることができた。

要 約

蒸煮サツマイモを11の部位に分画して、それぞれ凍結乾燥させ粉末試料を作製した。この粉末試料からメタノールを用いて抽出したモノテルペン配糖体画分にβ-グルコシダーゼを作用させるとゲラニオールとネロールが、β-プリメベロシダーゼではリナロールとα-テルピネオールが効率よく遊離した。シトロネロールはいずれの酵素を用いても検出されなかった。ネロールはサツマイモの中心部に最も多く分布し全体の38.6%をしめた。ゲラニオール、リナロールおよびα-テルピネオールは表皮部に多く分布し、その含有量はそれぞれ37%、66%および60%であった。また、リナロールは中心部には検出されず、α-テルピネオールは中心部に1.7%と非常に低い割合で分布することがわかった。以上の結果から、サツマイモに含まれるモノテルペン配糖体の分布を明らかにすると共にモノテルペン配糖体の種類によって分布が異なることを

参考文献

- 1) 栗山謙一, 長友正弘, 山中寿城, 吉浜吉雄, 渡辺酉造: 醸協, **100**, 817 ~ 823 (2005)
- 2) 高峯和則, 吉崎由美子, 島田翔吾, 高屋総一郎, 玉置尚徳, 伊藤清, 鮫島吉廣: 醸協, **106**, 50 ~ 57 (2011)
- 3) T. OHTA, T. OMORI, H. SHIMOJO, K. HASHIMOTO, T. SAMUTA and T. OHBA: *Agric. Biol. Chem.*, **55**, 1811-1816 (1991)
- 4) 神渡巧, 瀬戸口真治, 上田次郎, 瀬戸口智子, 緒方新一郎: 醸協, **101**, 437 ~ 445 (2006)
- 5) 神渡巧, 瀬戸口真治, 高峯和則, 緒方新一郎: 醸協, **100**, 520 ~ 526 (2005)
- 6) H. J. D. Larel, Z. Singh, S. C. Tan: *Postharvest Biology and Technology*, **29**, 205 ~ 218 (2003)
- 7) 佐藤雄一郎, 韓錦順, 松永愛, 福田央, 三上重明: 醸協, **100**, 744 (2005)