

にんにく中の糖組成

有 銘 政 昭,* 出 来 三 男**

Components of Sugars in Garlic

Masaki ARIME* and Mitsuo DEKI**

*Okinawa Regional Customs Laboratory

128, Tondo-cho, Naha-shi, Okinawa-ken, Japan

**Nagasaki Customs export division 1-36, Deshima-cho,

Nagasaki-shi, Nagasaki-ken, Japan

The sugar components and quantitative determination of sucrose in garlic were investigated. Small amounts of fructose (1.41%), glucose (1.18%) and sucrose (70%) were found in garlic. Scorodose (53%) was major components in Garlic.

Scorodose was hydrolysed to fructose by 0.1N hydrochloric acid, but not hydrolysed to reducing sugars by invertase.

- Received Sep. 13, 1982 -

1 緒 言

にんにくは、ユリ科、ネギ属 (Alliumes) の多年草で古くから食用のほか薬用、強壮用としてなじまれてきた野菜である。通常、ネギ類には各種糖類が含まれており、特にネギのしょ糖含有量は比較的多いことが知られている。一方、にんにくに関する研究は主として辛味成分についての研究が多く、糖組成については、僅かに木原氏が水溶性フラクトンの一種でフラクトースの四量体であるスコロドース (Scorodose) の存在を報告しているにすぎない。

わが国に輸入されるにんにくには、生鮮品は別として、粉末状又は、ハチミツ中に浸漬した調製品では、しょ糖添加の有無が税表分類上問題となる。

食品中のしょ糖分を定量するには、非還元性糖であるしょ糖をあらかじめ希酸又は酵素により加水分解し転化糖としたのち、定量する方法が一般的であるが、にんにくを希塩酸で加水分解後、直接還元糖を定量した場合、これをしょ糖に換算すると約20%

程度という高い値を示し、薄層クロマトグラフィーで分離したにんにく中の糖質のクロマトグラムと矛盾する結果が得られる。この点を明らかにするためここでは、にんにく中の糖組成と加水分解に対するオリゴ糖の挙動及びしょ糖定量上の問題について、二・三の知見を得たので報告する。

2 実 験 方 法

2・1 試料の調製

市販の生鮮にんにくりん茎の外皮を除去し、細かく切ったのち速やかに一定量 (約 20g) を秤り取り、水を加えてホモゲナイザーで細かく粉碎し 100ml に定容しろ過し、ろ液を検体とした。

2・2 還元糖の定量法

ハーネス法及び酵素法 (グルコースオキシダーゼ法) により定量した。数値は同時に水分量を測定し乾物量として示した。

* 沖縄地区税関業務部分析室 900 沖縄県那覇市通堂町 128

** 長崎税関輸出入部 850 長崎県長崎市出島町 1 - 36

2・3 オリゴ糖の加水分解

試料 100ml に 25% HCl 5ml を加え正確に 65 で 20 分間加水分解する方法, 及び N/10 HCl 30ml を加え沸とう浴中で 1 時間加水分解する方法, 並びに 0.1% インペルターゼ (SIGMA・YEAST・Fructfranosidase) 10ml を加え 37 で 1 時間加水分解する方法で行なった。これらはいずれもしょ糖の加水分解として利用されている条件である。

2・4 糖の分離

糖の分離は薄層クロマトグラフィー (以下 TLC と略) 及び高速液体クロマトグラフィー (以下 HPLC と略) によった。

TLC の条件

展開溶剤: アセトニトリル: 水 = 85:15 (v/v)

発色剤: ジフェニールアミン 1.2g, アニリン 1.2g をメチルアルコール 100ml に溶かし, リン酸 10ml を加える。

HPLC の条件

装置: 島津 LC-3,

検知器: R 1 D

固定相担体: Zorbax-NH₂.

及び PSM60~1000.

移動相: アセトニトリル: 水 = 87:13 (v/v).

及び水.

3 結 果 及 び 考 察

3・1 にんにく中の遊離糖の TLC 及び HPLC による分離性状

にんにく中の遊離糖について TLC で分離した結果を Fig.1 に示す。にんにくでは原点附近に顕著に赤褐色に呈色するスポットが確認され、しょ糖及びフラクトースに相当するスポットは痕跡程度であった。HPLC のクロマトグラムは Fig2~3 に示した。すなわち Zorbax NH₂ カラムではフラクトース及びしょ糖に相当する弱いピークが現われており、オリゴ糖の確認はできないが分子サイズにより分離する PSM60~1000 カラムを使用した場合、スコロドースに相当するピークのほかフラクトースに相当するピークが確認された。

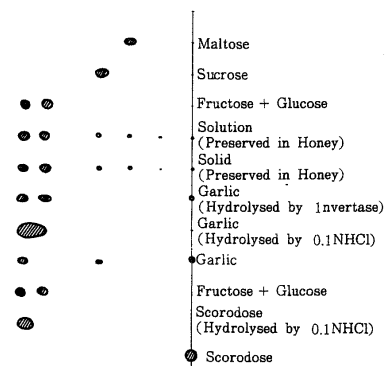


Fig.1 TLC chromatograms of Garlic and its preparations

Solvent: CH₃CN/H₂O=85/15 (V/V)

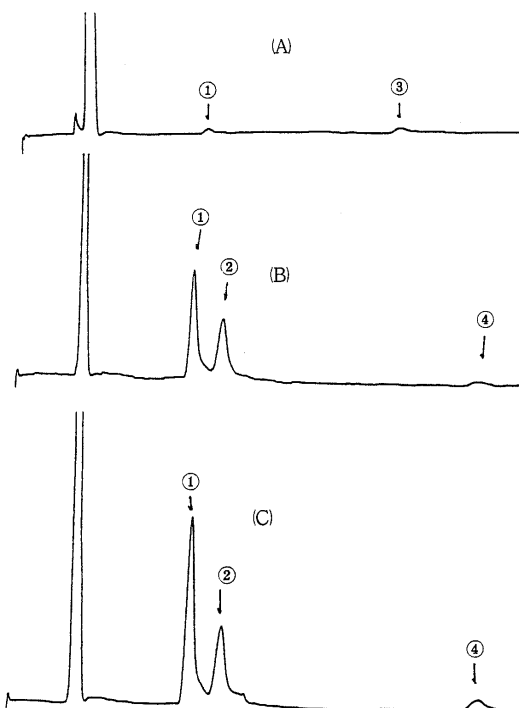


Fig.2 HPLC Chromatograms of Sugars and Honey Preserved of Garlic

Zorbax - NH₂, CH₃ cN/H₂O=87/13

(v/v), 0.6ml/min, RID,

(A): Garlic, (B) Honey solution (Preserved of Garlic),

(C): Garlic (Preserved in honey)

Fructose Glucose Sucrose
Maltose

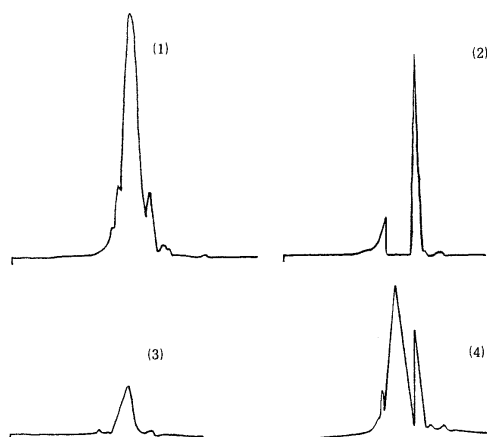


Fig.3 HPLC Chromatograms of Sugars in Garlic and Scorodose

Zorbax PSM60 ~ 1000, Water, 0.6ml/min, RID,

- (1) : Garlic (2) : Garlic hydrolysed by 0.1NHCl (3) : Scorodose
(4) : Garlic hydrolysed by invertase

3・2 にんにく中の直接還元糖量の挙動

にんにく中の直接還元糖量を酵素法, ハーネス法, HPLC 法で測定した結果を Table 1 に示した。ハーネス法では 4.13% という高い値を示すが, これは直接還元糖の総量を定量しており, グルコースとフラクトース及びその他の還元性物質の含量として示されている。酵素法でグルコースのみ定量すると 1.18% となり, HPLC 法で定量したフラクトースの含有量 1.41% との含量 2.59% はハーネス法の定量値よりもかなり低い値を示しグルコース, フラクトース以外の寄与が考えられる。

3・3 加水分解によるにんにく中の還元糖の変化

2・3 で示した加水分解条件により, にんにくを加水分解した後, 還元糖量をしょ糖として求めた結果を Table 2 に示した。すなわち希塩酸で加水分解した場合には, ハーネス法で 65.28% と極めて高い値を示しており, これを酵素法で定量すると, 6.83 ~ 7.20% (平均 7%) という値を示した。一方, インベルターゼにより加水分解したものは, ハーネス法で 7.2%, 酵素法で 6.5% とほぼ類似した値を

Table 1 Reducing Sugar contents in Garlic*

	Fresh (%)	Dry bases (%)
Enzyme method (glucose)	0.41	1.18
Hanes method (Total reducing sugar)	1.44	4.13
HPLC method (Fructose)	0.49	1.41
Glucose (enzyme method)		
Fructose (HPLC method)	0.90	2.59

* Moisture 65.15 %

Table 2 Reducing Sugar contents in Garlic* after Hydrolysis

Conditions of hydrolysis	Hanes method ** as Sucrose		Enzyme method *** as Sucrose	
	Fresh (%)	Dry base's (%)	Fresh (%)	Dry base's (%)
1.25 % HCl	22.75	65.28	2.38	6.83
0.1 % HCl	22.75	65.28	2.51	7.20
Invertase	2.51	7.20	2.28	6.54

* Moisture 65.15 %

** Expressed as Sucrose from Total reducing Sugar

*** Expressed as Sucrose from glucose determined by enzyme method

示しており, 塩酸分解法で加水分解後, 酵素法で定量した値とよく類似している。したがって, 塩酸加水分解物についてハーネス法により定量した場合に非常に高い値を示すのは, 比較的弱い酸で分解され易い非還元性オリゴ糖の存在を示唆するものであり, HPLC による分離結果を考慮すると, スクロース (フラクトースの四量体) の寄与が考えられる。塩酸加水分解により求めた総還元糖からグルコースフラクトース及びしょ糖の含有量を控除すると約 53% がスクロースによるものと推定される。

3・4 にんにく加水分解物の TLC 及び HPLC

にんにくの水抽出物を前記 2・3 の条件で加水分解後除蛋白したのち TLC 及び HPLC により糖質の変化について検討した。すなわち, Fig.1 で示したように原点附近にあったスクロースのスポットは消失しており, フラクトースに相当するスポットが顕著に現われている。一方, インベルターゼによる分解では原点のスポットは残り, しょ糖に相当するスポットが消失している。これらの結果は, HPLC によるクロマトグラムでも示されており, 塩酸分解の場合では, フラクトースのピークが強く現われ, 部分的に分解していると思われるオリゴ糖の存在も認められる。

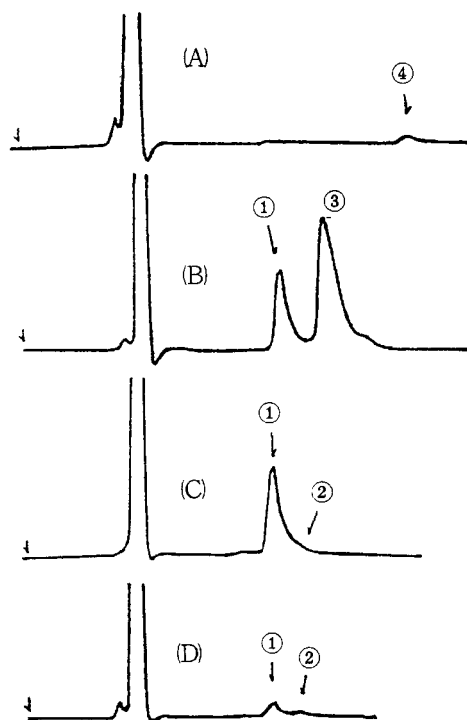


Fig.4 HPLC chromatograms of Sugars in Garlic after hydrolysis

Zorbax - NH₂, CH₃CN/H₂O=87 13 (v/v), 0.6ml/min, RID,

(A) : Fresh Garlic (B) : Hydrolysed by 0.1% HCl for 20 min (C) : Hydrolysed by 0.1% HCl for 60 min (D) : Hydrolysed by invertase for 60 min

Fructose	Glucose
Disaccharide	Sucrose

3・5 スコロドースの分離

Fig.5 にスコロドースの分離法の概略を示した。すなわち、生鮮のにんにくを細かく切断し、アセトン及びメタノールでそれぞれ3回くり返し脱水及び脱脂を行ったのち、固形分を水と共に粉碎し、遠心分離したのち、水抽出物を得る。この水抽出物をメチルアルコールに滴下し、沈殿物を生成させ、沈殿を遠心分離で集め、沈殿は再び水に溶解し活性炭を加えてろ過したのち、ろ液をメチルアルコールに滴

下して沈殿物を生成させる。沈殿を遠心分離で集めこれをアセトンで洗浄し、乾燥させ、白色粉状のスコロドースを得た。

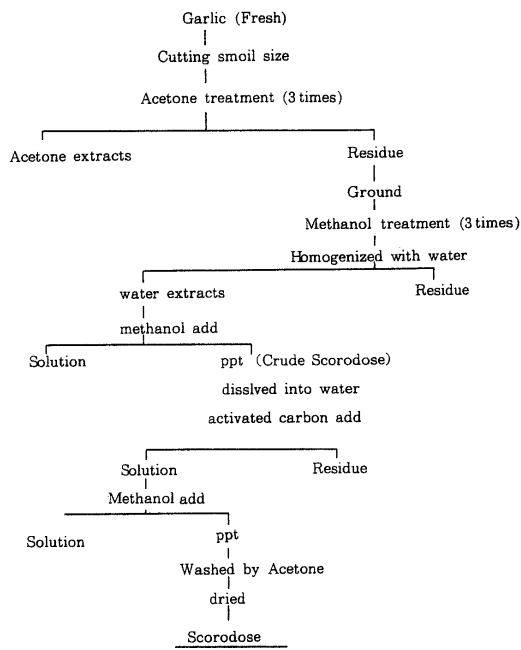


Fig.5 Separation of Scorodose

3・6 スコロドースの加水分解挙動

3・5 で分離精製した、スコロドースについて、塩酸及びインペルターゼによる加水分解挙動を検討した。Fig.6 に示したように、0.1NHCl で加水分解した場合、40～60 分でほぼ完全に加水分解されるが、インペルターゼではほとんど加水分解されないことが認められた。すなわち、0.1N 塩酸加水分解条件では、40～60 分間で還元力は一定となり、スコロドースがほとんど加水分解されたことを示しており、このことは、加水分解物の糖の変化を検討した HPLC のクロマトグラム (Fig.3) の結果と対応している。

4 要 約

にんにくの糖組成及びしょ糖の定量法について検討した。にんにく中には少量のフラクトース、グル

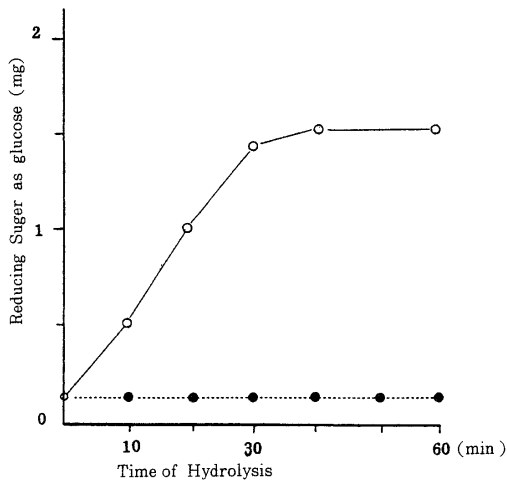


Fig.6 Hydrolytic behaviour of Scorodose

○—○ : 0.1 N HCl

●---● : Invertase

コース及びしょ糖のほか比較的多量の非還元性オリゴ糖（スコロドース）が含まれている。スコロドースは希塩酸で容易に加水分解され、フラクトースを生成することがTLC及びHPLCにより確認された。一方、スコロドースはインベルターゼでは加水分解されないことが認められた。従って、にんにく中のしょ糖分を定量する場合には、加水分解はインベルターゼにより行い、生成する還元糖を定量する必要がある。塩酸で加水分解した場合には、グルコースオキシダーゼ法でグルコースを定量し、これをしょ糖に換算しなければならない。