

クワイの遊離糖について

山 沢 和 子

緒 言

クワイ (学名: *Sagittaria trifolia* L. var. *edulis*) は、オモダカ科オモダカ属の水生多年性草本である。これは、水田に栽培されて泥中の地下茎が四方にのび、秋になると先端が肥大して鱗片でおおわれた頂に嘴形の芽を有する塊茎 (クワイ) を生ずる。¹⁻³⁾

クワイの名前の由来について、牧野、清水は³⁻⁴⁾ 「クワ」の意味ははっきりしないが、「イ」はクワイの茎が燈心として用いられた藺に似ており「食べられる燈心草(藺)」の意味が転化して「クワイ」となったと解釈している。また、田村らは⁶⁾ 鉞芋の約言であり、葉と葉柄の着き具合が二枚鉞の形に似ているところからつけられたと記している。さらにまた、クワイの漢名「慈姑」は倭漢三才図会および本草綱目中に「一根歳に十二子 (子芋のこと) を生ず。いつくしみある姑 (慈姑) が諸子に哺乳するが如し、故に以て之を名とす。」と記され、一本の根茎に多くの塊茎が生ずるところより名付けられたとも伝えられている。

クワイは中国が原産といわれ、日本への移入は平安時代初期と伝えられている。⁷⁾ このクワイを食用に供している国は、中国および日本のみで、欧米ではもっぱら観賞用とされている。

食用として利用されているクワイには日本種のアオクワイ、中国種のシロクワイおよび前二品種と同様にあつかわれているカヤツリ草科ハリイ属のクロクワイがある。アオクワイは塊茎が偏球形で外皮は淡青色を呈し、肉質、味および香りが良い。この一種の吹田クワイは別名ヒメクワイまたはマメクワイともいわれ大阪の吹田附近で主に栽培され、塊茎がややだ円形で肉質、味および香りとも最も良いといわれている。

シロクワイは別名シナクワイともいわれ、塊茎がトックリ状で外皮が白く、苦味が強い。クロクワイは中国で多く栽培され、塊茎が偏球形で外皮は濃い栗褐色で同色の幅広い鱗片を被り、肉質は純白色で味が良い。この一種のシナクロクワイはクワイのデンプンである「馬蹄粉」の原料とされている。

食用とする場合には、クワイの持ち味のほろ苦味と甘味を保ちつつ、かつその姿の面白さを生かして調理加工される。たとえば、皮をむくとき梅花、亀甲、丸、六角形などの姿に仕上げ、特に正月料理の含め煮、煮しめなどにされている。また、おろしてクワイ衣、まんじゅうの皮、もろみ焼きなどにする場合もある。¹⁰⁾ そのほか、生のまま薄く切って油で揚げたクワイせんべいはポテトチップに近い味で独特の香味がある。

三訂補日本食品標準成分表によるとクワイは野菜類に分類され、水分65.3%、たんぱく質6.3%、脂質0.1%、糖質26.4%、灰分1.3%の組成を有する。このようにクワイは他の野菜に比べて水分が少なく、たんぱく質および糖質が多いという特徴をもち成分的にも類に近似している。また、形および利用法なども類に類似している。¹¹⁾

以上のごとく、クワイは古くから我国で親しまれてきた食品であるにもかかわらず、その研究は非常に少なく、沢田の報告以外ほとんどない。¹²⁾

本研究ではクワイの持ち味の一つ「甘味」の主体である遊離糖に着目し、その種類と含有量を薄層クロマトグラフィー (以下TLCと略す)、ペーパークロマトグラフィー (以下PCと略す) および高速液体クロマトグラフィー (以下HPLCと略す) により分離・定量した。また、加熱

による遊離糖量の変化をHPLCにより定量した。その結果いくつかの知見が得られたので報告する。

実 験

I. 供試材料

供試材料として第1表に示した2種類6試料のクワイを用いた。

第1表 供試材料

NO.	品 種	生産地	購入年月
1	アオクワイ	長野県	1980. 11.
2	シロクワイ	愛知県	1981. 2.
3	アオクワイ	"	" . "
4	"	埼玉県	" . 3.
5	"	長野県	" . 9.
6	"	"	" . 11.
7	"	岐阜県	1982. 3.

II. 試料溶液の調製方法

1) TLCおよびPC用試料溶液の調製¹³⁾

おろし器で磨砕した供試材料30gを300ml容三角フラスコに採取し、99.5%アルコールにて80%アルコール液とした。これに冷却器を付け湯浴中にて加温抽出後、遠心分離(3000rpm, 10 min)し、その上澄液を湯浴上で濃縮して試料溶液とした。

2) HPLC用試料溶液の調製¹⁴⁾

④供試材料中の遊離糖量、⑤加熱による遊離糖量の経時的变化の各定量用試料溶液は第1図に従って調製した。

III. 遊離糖類の定性方法

1) TLC

①薄層 TLCシリカゲル60F254アルミニウムロール(厚さ0.2mm)(メルク社製)を使用した。

②展開溶媒 酢酸エチル:メチルアルコール:氷酢酸:水(6:2:2:1, V/V)を使用した。

③発色試薬 アニリン水素フタレート試薬(以下AHPと略す)、尿素燐酸試薬(以下UPと略す)および50%硫酸を使用した。

④試料溶液のつけ方および展開方法 アルミニウムロールを長さ12cmに切りとり、下から2cmの位置に試料溶液および標準糖溶液を2cmの間隔にスポットした。展開は室温で一次元上昇法により8cm行なった。

⑤糖類の検出および同定 展開終了後風乾により溶媒を揮散させ発色試薬を噴霧した。その後、AHPの場合は105℃、UPの場合は90~100℃の乾燥器中で約10分間加熱して発色させた。50%硫酸の場合は弱いガスバーナー炎上で薄層を加熱して糖を炭化させ発色させた。

検出糖類の同定は、第2表に示す標準糖との同時クロマトグラフィーによるRf値および発色試薬による色調の一致¹⁵⁻¹⁶⁾によった。

第2表 標準糖のRf値および発色試薬による色調

標準糖	Rf値		発色試薬による呈色		
	TLC	PC ^{*1}	AHP	UP	*2 50%硫酸
ラムノース	0.78	0.67	黄色	赤褐色	黄色
キシロース	0.70	0.48	褐色	黄褐色	黒色
リボース	0.65	0.54	褐色	黄褐色	黒色
アラビノース	0.60	0.44	褐色	黄褐色	黒色
グルコース	0.56	0.34	褐色	褐色	黒色
フラクトース	0.56	0.44	褐色	青緑色	黒色
ガラクトース	0.53	0.26	褐色	褐色	黒色
シュクロース	0.47	0.22	呈色せず	青褐色	黒色
トレハロース	0.43	検出せず	呈色せず	呈色せず	黒色
セロビオース	0.40	0.10	褐色	灰青色	黒色
マルトース	0.39	0.09	褐色	灰青色	黒色
ラクトース	0.31	0.09	褐色	灰青色	黒色
メリビオース	0.28	0.06	褐色	褐色	黒色
ラフィノース	0.26	0.07	呈色せず	青緑色	黒色
マルトトリオース	0.23	0.05	褐色	灰青色	黒色
スタキオース	0.10	0.02	呈色せず	青緑色	黒色

*1 一次元上昇法で3重展開

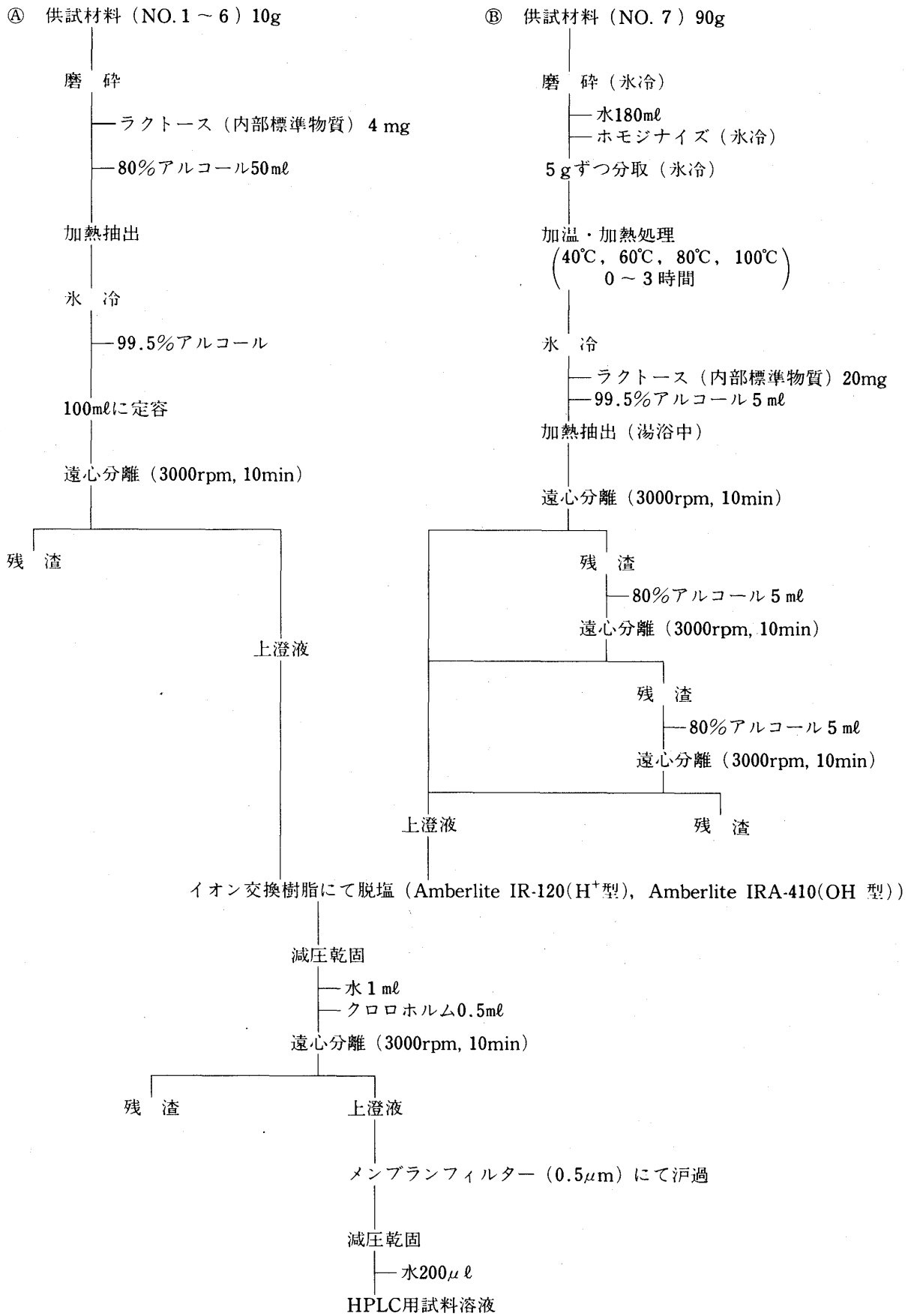
*2 TLCのみに使用

2) PC¹⁷⁻²⁰⁾

①汙紙 東洋汙紙NO.50(クロマト用)を使用した。

②展開溶媒 n-ブチルアルコール:氷酢酸:水(4:1:1, V/V)を使用した。

③発色試薬 AHPおよびUPを使用した。



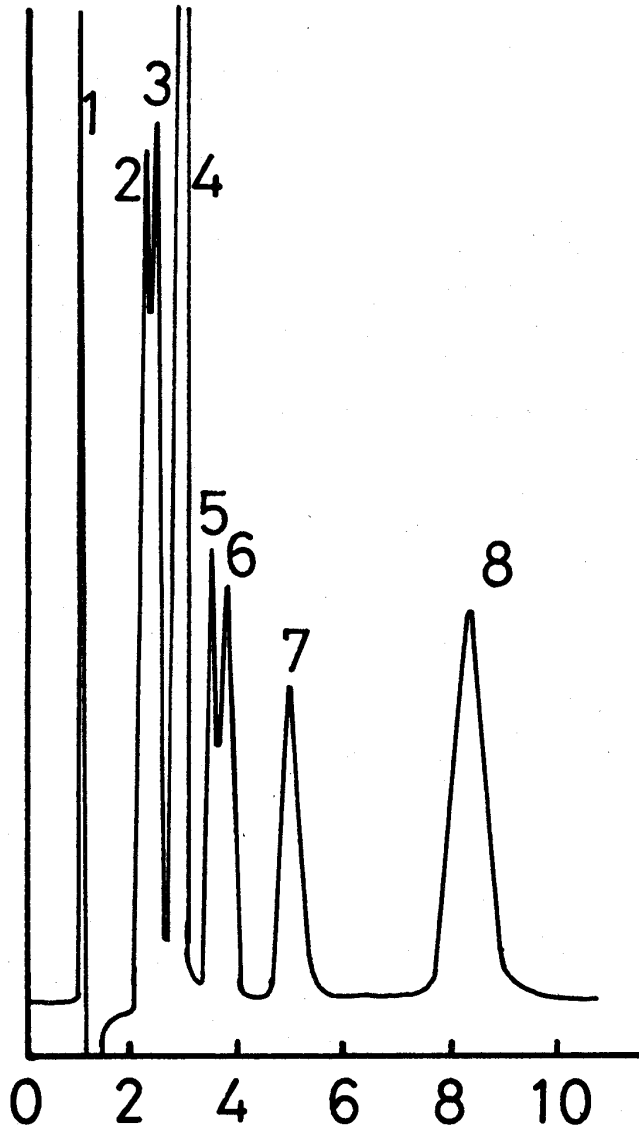
第1図 HPLC用試料溶液の調製方法

④試料溶液のつけ方および展開方法 汙紙(40×20cm)の下から3cmの位置にTLCの場合と同様にスポットした。展開は、室温で30cmの一次元上昇法、3重展開を行なった。

⑤糖類の検出および同定 TLCに準じて発色させ同定した。

IV. 遊離糖類の定量方法

①装置 日本分光製TWINCLE高速液体クロマトグラフを使用した。



第2図 標準糖のHPLC

- | | |
|-----------|-------------------|
| 1. 溶媒 | 5. マルトース |
| 2. フラクトース | 6. ラクトース (内部標準物質) |
| 3. グルコース | 7. ラフィノース |
| 4. シュクロース | 8. スタキオース |

②カラムおよび充填剤 ステンレススチールカラム(4.6×250mm)に粒径10 μ mのLiChrosorb NH₂(メルク社製)を充填して使用した。

③溶離液 アセトニトリル:水(7:3, V/V)を使用した。なお、流速は2.5ml/minとした。

④検出器 昭和電工製示差屈折計(Shodex RI, Model SE-11)を使用した。また、ピーク面積算出は島津デジタルインテグレータITG-4Aを使用した。

⑤定量方法 第1図によって調製した各試料溶液について前記条件下で分析した。また、クロマトグラム上の各遊離糖の同定は第2図に示す標準糖の保持時間の一致により、含有量は内部標準物質ラクトースと各遊離糖のピーク面積比より算出した。

結果および考察

I. 遊離糖類の定性

第1表に示したNO. 1~6について行なったTLCの結果を第3表に示した。

第3表 TLCによる供試材料中の遊離糖の分布

Rf値	発色試薬による呈色			* 発色試薬による呈色の強度						検出遊離糖
	AHP	UP	50%硫酸	供試材料NO.						
				1	2	3	4	5	6	
0.10	呈色せず	青緑色	黒色	+	+	+	+	+	+	スタキオース
0.26	呈色せず	青緑色	黒色	+	+	+	+	+	+	ラフィノース
0.47	呈色せず	青褐色	黒色	+	+	+	+	+	+	シュクロース
0.56	褐色	青褐色	黒色	+	+	+	±	±	+	フラクトース およびグルコース
0.69	呈色せず	青緑色	黒色	-	-	-	+	-	-	未確認
0.78	呈色せず	青緑色	黒色	+	+	+	-	-	+	未確認

* UPによる呈色の度合を示す

+ 呈色, ++ 強く呈色, ± かすかに呈色,
- 呈色せず

Rf値0.10~0.56の4種類の糖はすべての供試材料から、Rf値0.69の糖はNO. 4から、Rf値0.78の糖はNO. 1~3およびNO. 6から検出された。また、呈色の程度はNO. 1ではRf値0.56、NO. 2とNO. 3ではRf値0.56および0.47、NO. 4~6ではRf値0.47の各糖が強かった。なお、NO. 4とNO. 5ではRf値0.56の糖の呈色は他の糖の呈色に比べて微弱であった。

これらの各検出糖は第2表から、Rf値0.10の糖をスタキオース、Rf値0.26の糖をラフィノース、Rf値0.47の糖をシュクロースとTLC的に同定した。また、Rf値0.56の糖は、特にUPによる呈色および一般植物界から検出されている糖類²¹⁾を参照してフラクトースおよびグルコースの混合糖ではないかと推定した。なお、Rf値0.69および0.78の糖は今回使用した標準糖に相当するものがなかった。

次にTLCでフラクトースおよびグルコースの混合糖と推定したRf値0.56の糖の同定およびその他の検出糖についてもより正確な同定を期するためPCを行なった。その結果を第4表に示した。

第4表 PCによる供試材料中の遊離糖の分布

*1 Rf値	発色試薬による呈色		*2 発色試薬による呈色の強度						検出遊離糖
	AHP	UP	供試材料 NO.						
			1	2	3	4	5	6	
0.02	呈色せず	青緑色	+	+	+	+	+	+	スタキオース
0.07	呈色せず	青緑色	+	+	+	+	+	+	ラフィノース
0.22	呈色せず	青褐色	+	+	+	+	+	+	シュクロース
0.34	褐色	褐色	+	+	+	-	-	+	グルコース
0.44	呈色せず	青緑色	+	+	+	-	-	+	フラクトース
0.70	呈色せず	青緑色	-	-	-	+	-	-	未確認
0.83	呈色せず	青緑色	+	+	+	-	-	+	未確認

*1 一次元上昇法で3重展開

*2 UPによる呈色の度合を示す

+ 呈色, + 強く呈色, ± かすかに呈色,
- 呈色せず

第2表および第4表から、PCにおけるRf値0.02の糖をスタキオース、Rf値0.07の糖をラフィノース、Rf値0.22の糖をシュクロースと同定した。また、第3表のTLCにおけるRf値0.56の糖は、PCにおけるRf値0.34のグルコースおよび0.44のフラクトースの混合糖であることが明らかにできた。また、TLCでその存在を確認したRf値0.69および0.78の糖は、PCにおいてRf値0.70および0.83に検出された。

各検出遊離糖の呈色の強さは全体的にはTLCの場合と同じであった。しかし、NO.4および5においてTLCでかすかに呈色したフラクトー

スおよびグルコースはPCでは検出されなかった。これは、TLCに比べてPCの展開距離が30cmと長く、かつ3重展開を行なっていることにより、糖のスポットが拡散して検出限界濃度以下になったためと考えられる。

松下は²²⁾31種類の蔬菜類中の遊離糖の分布を分析し、成熟根菜(ダイコン、ニンジン、ゴボウ)中にフラクトース、グルコース、シュクロースおよびマルトースもしくはラフィノースを、また24種類の蔬菜種子中にスタキオースを検出した。

本実験で使用したクワイにはフラクトース、グルコース、シュクロース、ラフィノース、スタキオースの5種類の遊離糖、および2種類の未確認糖が存在した。TLC、PCの発色程度より、NO.1ではフラクトースおよびグルコース、NO.2ではフラクトース、グルコースおよびシュクロース、NO.3~6ではシュクロースの含有量が高いものと推定した。なお、TLCでRf値0.69の未確認糖はNO.4にのみ検出されており、これと同一と考えられる糖について、松下は²²⁾PCにおいて標準ラムノースとRf値の近似していることを報告している。本実験においてもPCでは同じ結果を得たが、TLCにおいては標準ラムノースとのRf値が一致せずかつ今回使用した発色試薬による呈色も異なった。これらの結果よりこの未確認糖はラムノースではないと推定した。しかし、今回使用した他のいずれの標準糖とも近似せず同定はできなかった。また、TLCでRf値0.78の未確認糖はNO.1~3および6から検出されているが同様に同定できなかった。

II. 遊離糖類の定量

TLCおよびPCにより同定した各供試材料中の遊離糖について、HPLCによりその含量を定量した。試料の調製は第1図④により行なった。その結果を第5表に示した。また、比較のために甘藷の分析例を²³⁾第5表に付記した。

第5表 供試材料中の遊離糖量

(mg/g fresh wt.)

遊離糖	供試材料 NO.						甘藷 ²³⁾
	1	2	3	4	5	6	
スタキオース	1.7	2.5	4.2	4.0	10.3	7.1	—
ラフィノース	1.7	3.2	3.1	2.7	2.5	2.3	±
シュクロース	3.8	10.0	30.9	20.7	43.2	54.4	7.0~9.3
グルコース	14.2	8.9	5.2	2.4	1.2	1.0	0.2~1.2
フラクトース	12.0	6.1	3.2	0.9	0.8	0.4	0.8~1.7
計	33.4	30.7	46.6	30.7	58.0	65.2	8.3~11.4

今回使用したクワイは、フラクトース0.04~1.2%、グルコース0.1~1.4%、シュクロース0.4~5.4%、ラフィノース0.2~0.3%およびスタキオース0.2~1.0%の各遊離糖を含み、合計糖量として3.1~6.5%、平均4.4%であった。また、含有率の高い糖はTLCおよびPCで推定した結果とほぼ一致したが、NO. 5においてはスタキオースがシュクロースについてかなり多く含まれていた。

第5表に付記した甘藷の糖量と比較すると、クワイは全体的に糖量が多く、特にフラクトース、グルコースおよびシュクロースの合計量は平均して甘藷の約4倍であった。さらに、ラフィノースおよびスタキオースもクワイにはかなり多く含まれていた。スタキオースについて山内¹⁴⁾らは油糧種子の分析でダイズ中に3.1%、ナタネ中に1.0%検出しているが、クワイの場合、水分量を考慮するとほぼナタネに近い値であった。

また、本実験で分離した遊離糖のうち、甘味に関与する糖としてはフラクトース、グルコースおよびシュクロースが考えられる。供試材料中のこれら3種類の糖量は2.4~5.6%、平均3.7%で、これは分析した5種類の糖の77.9~85.6%、平均81.5%に相当した。個々にこれらを比較してみると、NO. 3~6ではシュクロースが全検出糖量の66.3~83.4%、平均72.9%を占めた。しかし、NO. 1ではフラクトース35.9%およびグルコース42.3%で合計78.2%に達し、シュクロースはわずか11.4%にすぎなかった。また、NO. 2ではフラクトース19.9%、グルコー

ス29.0%およびシュクロース32.6%で合計81.5%と、前二者の中間的な分布を示し、供試材料間によって著しく糖組成の異なることが明らかになった。従来、クワイの甘味はシュクロースによるものといわれている。しかし、今回の実験は、クワイの甘味がシュクロースを主体に構成されているほか、試料によってはフラクトースおよびグルコースもかなり大きく関与していることを示している。

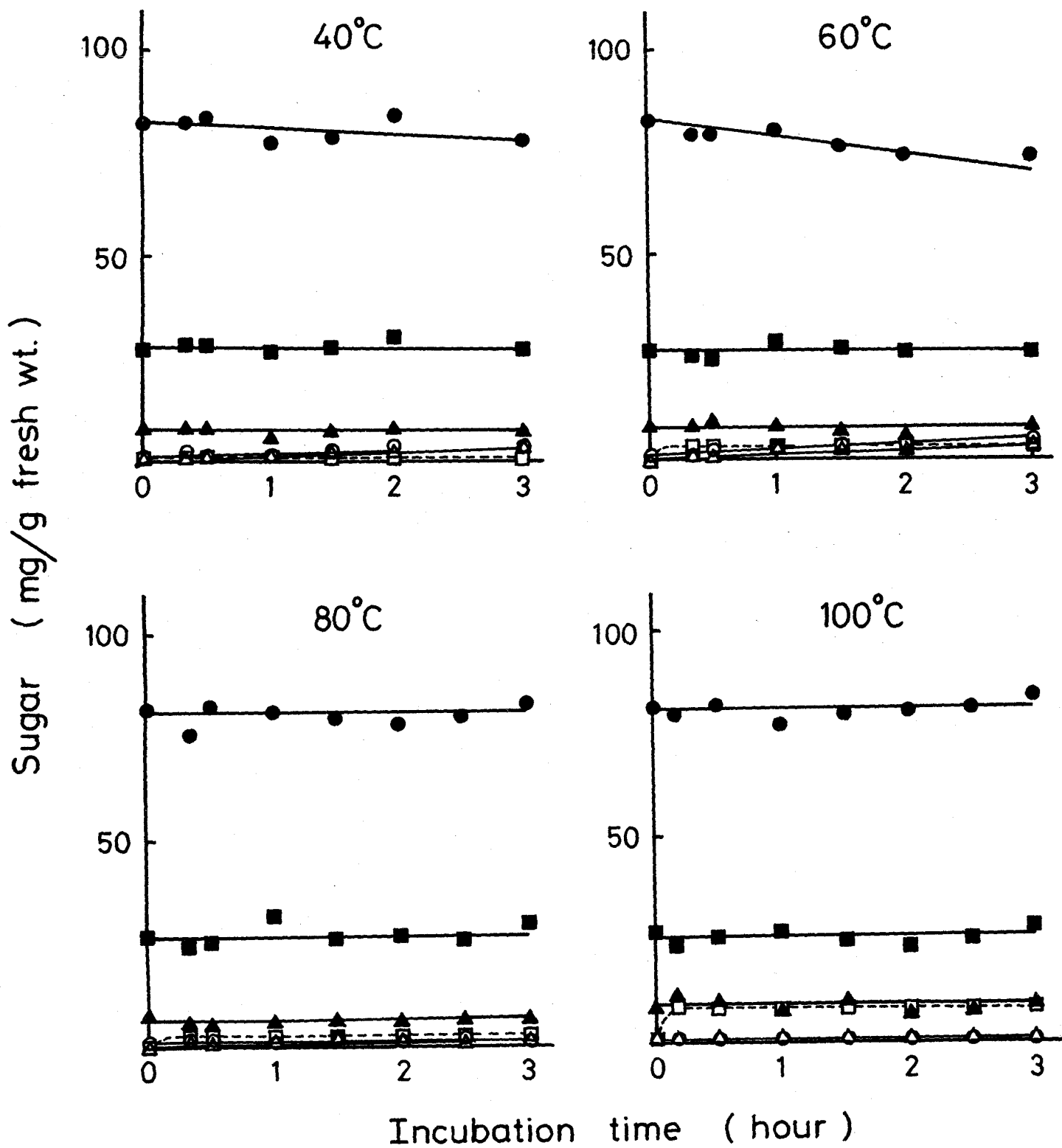
なお、試料間における糖組成の相違例として、甘藷²³⁾の場合の発育時期の糖量についてシュクロースは初期の1.5%から盛期の1.0%に、フラクトースおよびグルコースは初期の0.4~0.8%から盛期の0.1%以下に減少するとの報告がある。また、90日間の貯蔵中の糖量の変化についてフラクトースおよびグルコースは約8倍に、シュクロースは約3倍に増加することも報告されている。それゆえクワイの場合も、品種・産地・採取時期あるいは貯蔵期間などの要因によって糖組成が変化していることも考えられるので今後さらに検討する必要がある。

III. 加熱による遊離糖類の変化

いも類、特に甘藷およびじゃがいもは加熱時に糖量が増加し、甘味の増すことがよく知られている。そこでいも類に成分組成その他の類似しているクワイにおける加熱に伴う遊離糖の変化を調べた。

供試材料NO. 7の磨砕物を用い、各種加熱温度における遊離糖量を経時的にHPLCで定量した。なお、試料の調製は第1図⑧により行なった。その結果を第3図に示した。

加熱によって新たにマルトースが検出され、40℃、60℃、80℃および100℃の各温度で加熱10分後に新鮮重1g当りそれぞれ1mg、3mg、3mgおよび8mgの生成が認められた。また、40℃および60℃において、シュクロースの減少に伴いフラクトースおよびグルコースの増加が認められた。この時のシュクロースの減少量はフラクトースおよびグルコースの増加量とほぼ一致した。この傾向は40℃よりも60℃において強く認められ、80℃以上においては認められな



第3図 種々の加熱温度における遊離糖量

- | | | | |
|-----|--------|-----|--------|
| △—△ | フラクトース | □—□ | マルトース |
| ○—○ | グルコース | ▲—▲ | ラフィノース |
| ●—● | シュクロース | ■—■ | スタキオース |

った。なお、ラフィノースおよびスタキオースは今回の実験条件下では変化が認められなかった。

加熱による甘藷のマルトース生成に関しては、 β -アミラーゼの作用に先だってデンプンの糊化²⁵⁻²⁷⁾が起こっていることが必要と報告されている。特に伊東らは甘藷の播砕物および搾汁を本実験とほぼ同様の温度条件で加熱し生成マルトース量を測定した結果、80℃で36.2mg/gと生成量が最大となり、90℃および100℃でそれぞれ35.0mg/g、32.4mg/gの生成量を認めている。また、この作用は加熱の最初の10分間で行なわれ、所定の温度に達するまでのわずかな間に80℃附近で酵素反応が行なわれたと考察している。40~70℃においては60分間保持しても生成量は、60℃で10分後に0.8mg/g、60分後10.1mg/gとわずかであったと報告している。

本実験で使用したクワイの場合、加熱温度の上昇とともにマルトースの生成量が増加し、特にデンプンの糊化温度以上において著しく増加する点は甘藷についての既往の報告²⁵⁻²⁷⁾とほぼ同じ傾向が認められた。また、加熱10分後より各温度とも増加量が変化しない点も伊東らの報告²⁷⁾と一致している。このマルトースの生成要因を従来のように単なる β -アミラーゼと糊化デンプンとの関係とするといくつかの疑問点が残る。一方、シュクロースの減少とフラクトースおよびグルコースの増加に関してはインベルターゼの関与が考えられるが、この点についてはマルトースの生成要因とともに今後の課題としたい。

一方、山内²⁸⁾らは加熱によるじゃがいもの糖量を調べ、シュクロースが生いも中の0.5%から最初の加熱10分間で1.14%へと約2倍に増加したと報告している。クワイにおいてはこのじゃがいもにおけるようなシュクロースの増加は認められなかった。

要 約

クワイの遊離糖をTLC、PCおよびHPLCで分離・定量した。また、加熱によるクワイ中の遊離糖量の変化を経時的にHPLCにより測定し、次の結果を得た。

1. クワイ中にフラクトース、グルコース、

シュクロース、ラフィノースおよびスタキオースの5種類の遊離糖を検出した。また、6供試材料中5試料に2種類の未確認糖を検出した。

2. 6供試材料中の遊離糖量の平均は4.4%であった。この遊離糖量中、4試料のクワイではシュクロースが66.3~83.4%とその主要構成糖であったが、1試料のクワイではフラクトース35.9%およびグルコース42.3%、他の1試料ではフラクトース、グルコース、シュクロースがそれぞれ19.9、29.0、32.6%の構成糖比を示した。

3. 加熱によって新たにマルトースが検出され、その生成量は加熱温度の上昇に伴い増加し、100℃、10分間加熱で8mg/gであった。

4. 加熱温度40℃および60℃において加熱時間の経過とともにシュクロースが減少し、フラクトースおよびグルコースが増加した。この傾向は60℃において著しかった。

本研究を実施するにあたり実験設備その他にご援助いただいた本学理事長神谷一三先生ならびに学長神谷みゑ子先生に対し、また御指導と御助言をいただいた岐阜大学農学部農芸化学科農学博士上野良光先生ならびに農学博士加藤宏治先生、HPLC測定に際し御指導と御便宜をいただいた同農学博士山内亮先生ならびに同研究室大学院生諸氏に対し心から深謝いたします。

文 献

- 1) 宮脇 昭：日本植生便覧、至文堂、p.351 (1978)
- 2) 小倉 兼：植物の事典、東京堂、p.131 (1962)
- 3) 牧野富太郎：牧野新日本植物図鑑、北隆館、p.698 (1962)
- 4) 牧野富太郎：牧野新日本植物図鑑、北隆館、p.767 (1962)
- 5) 清水 清：植物の名前小事典、誠文堂新光社、p.46 (1978)
- 6) 田村魚菜、田村千鶴子：料理大事典、魚菜学園出版局、p.467 (1977)
- 7) 河野友美：食品大事典、真珠書院、p.268 (1970)
- 8) 稲垣長典：食物学用語辞典、学文社、p.120 (1972)
- 9) 住江金之、小原哲二郎：原色食品図鑑、医歯薬出

版、p.126 (1974)

10) 田村魚菜、田村千鶴子：料理大事典、魚菜学園出版局、p.470 (1977)

11) 桜井芳人：総合食品事典、同文書院、p.283、p.285 (1980)

12) 沢田寿々太郎：聖母女学院短期大学紀要第7号、p.44 (1977)

13) 二国二郎：デンプンハンドブック、朝倉書店、p.362 (1962)

14) 山内 亮、加藤宏治、上野良光：日本農芸化学会誌、56、123 (1982)

15) 水野 卓、金兵忠雄：日本農芸化学会誌、31、298 (1957)

16) 中村秀子、渡辺賢二、水谷純也：日本農芸化学会誌、46、313 (1972)

17) 東京大学農学部農芸化学教室編：改訂新版実験農芸化学(下巻)、朝倉書店、p.412 (1971)

18) 蛋白質 核酸 酵素 編集部：生物化学実験法XI、

糖質実験法、共立出版、p.33 (1968)

19) 北原増雄、岩田和子：東海女子短期大学紀要第4号、p.169 (1973)

20) 成田耕造、村上孝夫：クロマトグラフィーの実際、広川書店、p.481 (1964)

21) 都築洋次郎：糖類、岩波全書、p.124(1962)

22) 松下アヤコ：日本農芸化学会誌、40、289 (1966)

23) 村田孝雄：日本農芸化学会誌、44、412 (1970)

24) 井上吉之：日本食品事典、医歯薬出版、p.276 (1976)

25) 河津園子、辰己和代、奥村幸子：大谷女子短期大学紀要NO.17、p.1 (1969)

26) 桐渕壽子、久保田紀久枝：家政学雑誌、27、418 (1976)

27) 伊東哲代、安藤孝雄、市川邦介：家政学雑誌、19、170 (1968)

28) 山内久子、福場博保、稲垣長典：家政学雑誌、13、307 (1962)