

主要葉菜類の炭水化物組成*

Carbohydrate composition of major leaf vegetables

加藤 陽治** 松倉 純子***

Yoji KATO

Jyunko MATSUKURA

要 旨

日常の食生活で摂取する機会の多い主要葉菜類5種(キャベツ, ハクサイ, ホウレンソウ, チンゲンサイおよびレタス)の炭水化物組成の比較を行うため, それぞれの凍結乾燥粉末試料を80%メタノール, 温水, 0.25%シュウ酸アンモニウム, 4%水酸化カリウムおよび24%水酸化カリウムで順次抽出分画し, 得られた各画分を糖組成分析, 糖結合様式分析等に供した。

生重量100gあたりの全炭水化物量(単糖・オリゴ糖, デンプンおよび細胞壁多糖の割合)は, キャベツで3,248mg (60.2:0.4:39.4), ハクサイで2,064mg (65.4:0.5:34.2), ホウレンソウで2,642mg (46.5:1.8:51.7), チンゲンサイで1,785mg (17.5:0.4:82.0), レタスで1,683mg (55.8:0.8:43.5)であった。

細胞壁多糖はいずれもペクチン様物質(おもに中性糖を含むラムノガラクトツロナン), ヘミセルロース(おもにキシログルカンと少量のガラクトマンナン系多糖とキシラン系多糖)およびセルロースから成っており, これらの比率はキャベツで46:11:43, ハクサイで42:10:49, ホウレンソウで31:17:53, チンゲンサイで45:14:42, レタスで47:9:44であった。また, キャベツ, ハクサイ, ホウレンソウ, チンゲンサイおよびレタスのペクチン様物質のうち, それぞれ約46%, 53%, 75%, 26%および44%の多糖が, 温水(40°C)処理により細胞壁より可溶化した。

さらに, 壁多糖とエステル結合型のフェノール性物質は, ホウレンソウにのみ認められ, 細胞壁多糖100mgあたりの量(フェルラ酸相当量)は380 μ gであった。

1. 緒 言

日常の食生活における食物繊維摂取量の減少が種々の疾患(消化器疾患, 糖尿病など)を引き起こすことが明らかになるにつれて, 生体機能調節因子としての食物繊維の重要性が認められている^{1,2)}。食物繊維の大部分は植物性食品のいわゆる植物細胞壁に由来するといっても過言ではない。

生体に対する作用は, 食物繊維の起源や物性によって差異がある。しかし, 現在, 食物繊維の望ましい摂取量(例えば12g/摂取エネルギー1,000kcal)は示されているものの, 質を考慮に入れた摂取量の提示がなされていない。これからは, 各種植物性食品に含まれている無機質や

* 植物性食品の炭水化物組成(第1報)

Carbohydrate composition of vegetable food (Part I)

** 弘前大学教育学部家政学科教室(〒036 弘前市文京町1)

Department of Home Economics, Faculty of Education, Hirosaki University,
Hirosaki, Aomori 036 Japan

*** 現在 相馬小学校(〒036-15 青森県中津軽郡相馬村)

Souma Primary School, Souma, Aomori 036-15 Japan

ビタミンの摂取をも考慮しながら、質と量の両面からの食物繊維の摂取法を考えなければならない。そのための基礎研究として、細胞壁を構成している多糖類の種類（微細構造を含めた化学構造）や物理化学的性質を明かにすることは不可欠である。

そこで、われわれは水不溶性食物繊維の物理化学的性質の研究^{3,4)}を進める一方で、各種植物性食品、すなわち、穀類、いも類、豆類、野菜類及び果実類を構成する炭水化物を系統的に分析定量を行い、種類やその量から植物性食品の分類を試みるための研究を始めた。本報はその第一報で、主要葉菜類5種（キャベツ、ハクサイ、チンゲンサイ、ホウレンソウ、レタス）を選び、炭水化物組成を調べた結果について報告する。

2. 実験方法

1) 実験材料

キャベツ、ハクサイ、ホウレンソウ、チンゲンサイおよびレタスを弘前市内のスーパーマーケットより購入し、各々可食部100g(生重量)を凍結乾燥した。乾燥重量は、順に6.710g, 4.587g, 10.220g, 6.513g および3.698gであった。乾燥させた野菜は、乳鉢磨砕により粉末とし、以後の実験に供した。

デンプン加水分解酵素のグルコアミラーゼ (*Rhizopus niveus*, 35単位/mg) およびイソアミラーゼ (*Pseudomonas*, 59,000単位/ml) は、生化学工業から購入した。その他の試薬は市販特級品を用いた。

2) 炭水化物の分画

2-1) 80%メタノール抽出

粉末試料約1.0g(乾燥重量)を50ml容栓付き遠心管に入れ、これに80%メタノール50mlを加え、100°Cに1.5時間保った後、遠心操作(3,000rpm, 30分)により不溶性画分と可溶性画分に分けた。不溶性画分は、同じ抽出・遠心操作をさらに2回行った。最後に得られた80%エタノール不溶性画分は、アセトン洗浄後、風乾し、さらに真空デシケーター内で乾燥させた。アセトン洗液は可溶性画分に加え、減圧下濃縮乾固し、80%メタノール可溶性画分とした。本画分中の糖量は、フェノール・硫酸法⁵⁾にてグルコース量として求めた。

2-2) 80%メタノール不溶性画分のグルコアミラーゼおよびイソアミラーゼ処理

80%エタノール不溶性画分を50ml容栓付き遠心管に入れ、50mMの酢酸：酢酸ナトリウム緩衝液(pH 4.5) 50mlに懸濁し、沸騰湯浴中で10分間加熱処理した。室温まで冷却後、イソアミラーゼ(118単位)とグルコアミラーゼ(7単位)を加え、表面を数滴のトルエンで覆い40°Cで24時間反応させた。反応後、遠心操作(3,000rpm, 30分)により上清画分と沈澱画分に分けた。沈澱画分は再度同条件下で酵素処理を行った。最後に得られた沈澱画分は水で十分洗浄し「水不溶性画分」とした。

遠心上清画分(沈澱画分の水洗浄液を含む)は凍結乾燥した。乾燥物を10mlの水に溶解し遠心操作(3,000rpm, 30分)で不溶物を除去し、あらかじめ蒸留水で平衡化しておいたBio-Gel P-2のガラスカラム(4.5×22cm)にのせ、蒸留水で溶出した。溶出液は7.5mlずつフラクションコレクター(ADVANTEC SF-100)で集め、そのなかから適量とりフェノール・硫酸法にて糖量を測定した。カラムのボイドボリューム(試験管番号14~21)に溶出した糖を「水可

溶性多糖画分 (WS)」とした。単糖溶出位置 (試験管番号33~38) に溶出した糖量をもって「デンプン」量とした。

2-3) 水不溶性画分の分画⁶⁾

各々の水不溶性画分を、50ml容栓付き遠心管に入れ、50mlの0.25%シュウ酸アンモニウム水溶液に懸濁し、100°Cで1~2時間加熱処理し、室温まで冷却後、遠心操作 (3,000rpm, 30分) で上清画分と沈澱画分に分けた。沈澱画分はさらに2回同操作を繰り返した。シュウ酸アンモニウム抽出液は蒸留水に対して透析後、凍結乾燥して「ペクチン様物質画分 (PS)」とした。

シュウ酸アンモニウム抽出残渣は、引続き50mlの4%水酸化カリウム水溶液に懸濁し、窒素ガス下、室温で24時間攪拌し、遠心操作で上清と沈澱画分に分けた。沈澱画分は同操作を繰り返した。4%水酸化カリウム抽出残渣を24%水酸化カリウム水溶液で同様に2回抽出操作を行った。4%および24%水酸化カリウム抽出液はそれぞれ酢酸で中和し蒸留水に対して透析後、凍結乾燥し「ヘミセルロース-I (HC-I)」および「ヘミセルロース-II (HC-II)」とした。

24%水酸化カリウム抽出残渣は、酢酸、メタノールおよびエーテルで順次洗浄後、乾燥し「セルロース画分 (CL)」とした。

3) WS, PS, HC-I, HC-II及びCL画分の構成糖量

中性糖量：試料 (1mg) を1mlの2Mトリフルオロ酢酸 (TFA) で5時間、100°Cで加水分解し、分解物を減圧乾固し、200 μ gの2-デオキシグルコース (ガスクロマトグラフィー分析の内部標準物質) を加えた。CL画分の場合は、試料 (5mg) を72%硫酸に懸濁・溶解 (約1時間) 後、硫酸濃度が1.5Mになるように蒸留水で希釈し100°Cで3時間加水分解した。反応物を炭酸バリウムで中和後、2-デオキシグルコースを加え、よく攪拌し濾過した。濾液をAmberlite IR-120 (H⁺型) で処理し減圧乾固した。それぞれ、得られた加水分解物中の構成中性単糖はアルジトールトリフルオロアセテートとした後、ガスクロマトグラフィーにて定量した。ガスクロマトグラフは日立製のG-500を用い、カラムは1.5% QF-1/Chromosorb W (AW-DMCS) (0.4 \times 200cm, ガラスカラム) を用い140°Cの定温で分析した⁷⁾。

酸性糖量：試料溶液から適量とりカルバゾール・硫酸法⁸⁾にてガラクトロン酸相当量として求めた。但し、本法では、中性糖も発色するので、予めその影響量を調べておき上記中性糖量からその影響量を算出、カルバゾール・硫酸法で求めた値から差し引き [真の酸性糖量 = カルバゾール・硫酸法にて求めた酸性糖量 - (ガスクロマトグラフィー法で求めた中性糖量 \times 0.23)], 酸性糖量とした。

4) ペーパークロマトグラフィー

東洋濾紙No.50を用いた。中性糖は65% n-プロパノールで展開 (上昇法, 2回), 酸性糖は酢酸エチル:水:酢酸:ギ酸 (18:4:3:1) で展開 (下降法) し、風乾後、アルカリ性硝酸銀試薬⁹⁾で糖を発色した。

5) 糖結合様式の分析

水可溶性多糖 (WS, 約1mg) あるいは水不溶性多糖 (約10mg) を箱守法¹⁰⁾にてメチル化した。メチル化多糖は酸で加水分解後、水素化ホウ素ナトリウムで還元してアルジトールとし、

ピリジンと無水酢酸でアセチル化し、ガスクロマトグラフィーによる分析¹¹⁾を行った。ガスクロマトグラフは日立製のG-500を用い、カラムはJ & W社のヒューズドシリカキャピラリーカラムDB-225 (0.32mm×15m)を用い、140°Cから200°Cまで1分あたり2°Cの昇温で分析した。

6) フェルラ酸の定量

80%メタノール不溶性画分(10mg)を1 M 水酸化ナトリウムに懸濁し、一晚室温放置後、遠心上清を塩酸にて酸性にしてエーテル抽出を行った。エーテル層を減圧乾固し、1 M 水酸化ナトリウムに溶解して吸収スペクトルを測定した。また、340nmでの吸収を測定し、フェルラ酸量を求めた¹²⁾。

3. 結果および考察

3-1) 炭水化物の分画

各葉菜類に含まれる炭水化物の一連の分画操作をFig. 1に示す。試料は凍結乾燥後、乳鉢磨砕により粉末化し、まず80%メタノールでの加熱処理を行った。この処理で可溶化したものを減圧乾固後、水に可溶性のものを「単糖・オリゴ糖画分」とした。メタノール不溶性物質は乾燥後、グルコアミラーゼとイソアミラーゼの組み合わせによる除デンプン操作に供した。この操作過程で細胞壁より可溶化した多糖とデンプン分解物(グルコース)の分離はBio-Gel P-2のゲル濾過クロマトグラフィーで行った。カラムのボイドボリューム画分に溶出した糖を「水可溶性多糖画分(WS)」とした。また、得られたグルコースの量をもってデンプン量とした。

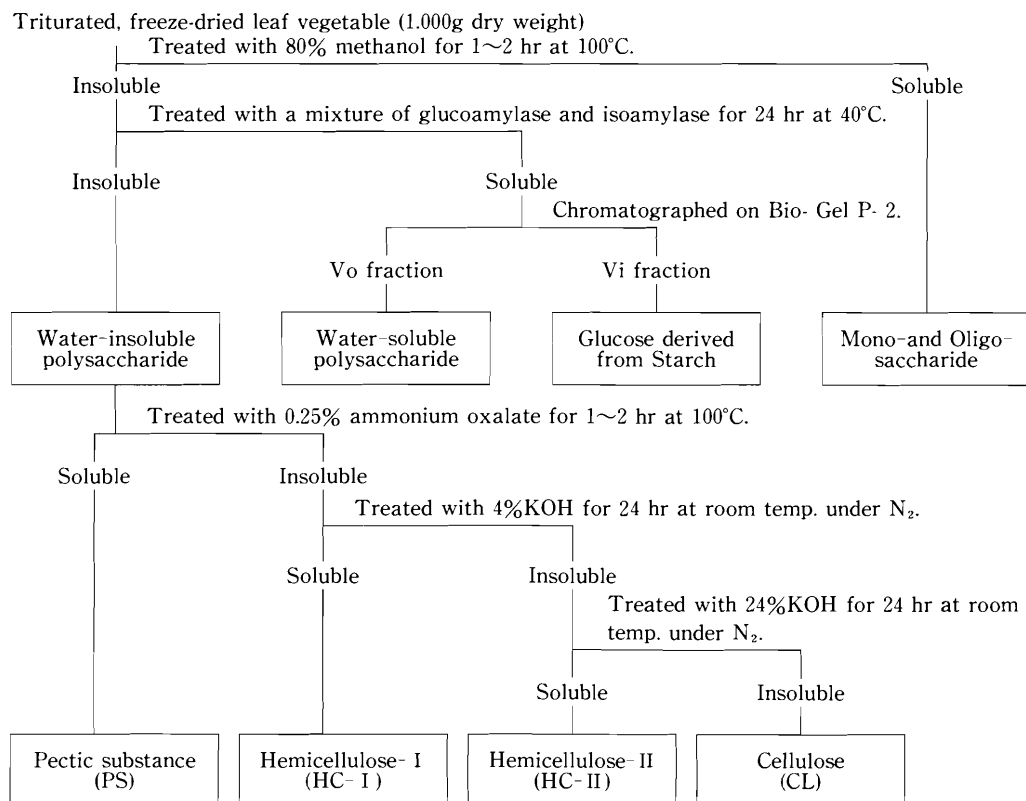


Fig. 1 Flow-chart for the fractionation of carbohydrates in leaf vegetable.

除デンプン操作過程での水不溶性物質を「水不溶性多糖画分」とした。

3-2) 単糖・オリゴ糖およびデンプン

乾燥粉末1.000gからの単糖・オリゴ糖およびデンプンそれぞれの収量は、キャベツで292.5mgと1.8mg、ハクサイで296.4mgと2.3mg、ホウレンソウで120.6mgと4.6mg、チンゲンサイで48.3mgと1.3mg、レタスで255.9mgと3.7mgであった。

単糖・オリゴ糖画分をBio-Gel P-2のゲル濾過クロマトグラフィーに供した時の溶出パターンを示したのがFig. 2である。いずれもおもに単糖と二糖から成っている。しかし、チンゲンサイとホウレンソウには高級オリゴ糖も含まれているようである。

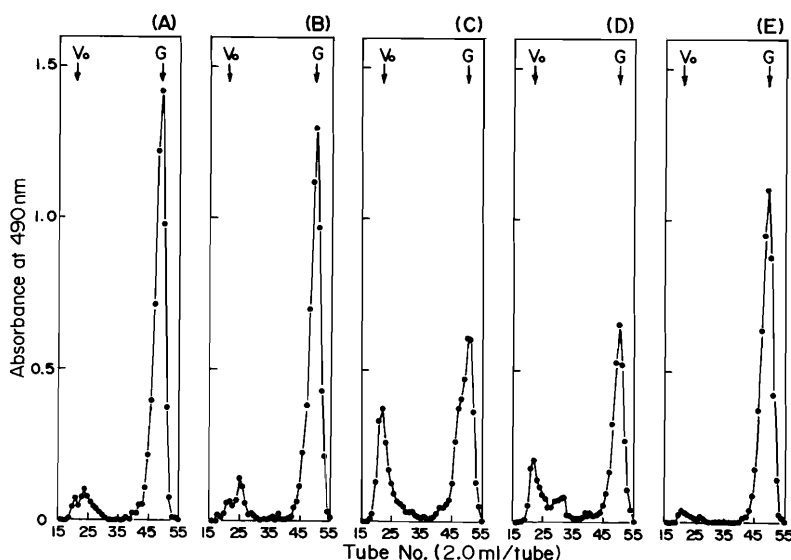


Fig. 2 Bio-Gel P-2 chromatography of the 80% methanol-soluble fraction of cabbage (A), chinease cabbage (B), spinach (C), chingentsuai (D) and lettuce (E).

Each sample was dissolved in water and centrifuged to remove insoluble materials. The supernatant was applied to a column (1.8×44 cm) of Bio-Gel P-2 equilibrated with water and subsequently eluted with water. Carbohydrates were determined by the phenol-sulfuric acid method. The arrows in the figures indicate the elution positions of carbohydrates having molecular weight more than 2,000 (Vo) and glucose (G).

3-3) 水可溶性多糖画分 (WS)

WSの収量と構成糖組成の分析結果をまとめたのがTable 1である。いずれのWSもウロン

Table 1. Yields and sugar composition of the water-soluble polysaccharide fraction prepared from some leaf vegetables.

Water-soluble polysaccharide fraction from	Yield* (Total sugar) (mg)	Sugar composition (wt %)							
		U.A.	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Glc	Gal
Cabbage	40.9	87.3	2.1	0.7	2.8	1.1	0.6	0.9	4.4
Chinease cabbage	34.8	90.6	2.1	0.5	2.1	0.6	0.5	0.5	3.1
Spinach	30.5	72.1	4.4	0.4	11.8	1.1	0.8	1.5	7.8
Chingentsuai	26.6	72.4	4.5	1.4	6.5	1.9	1.7	2.6	9.1
Lettuce	41.1	87.8	2.4	0.5	2.3	0.3	0.7	1.0	4.9

* From 1.000 g triturated, freeze-dried leaf vegetable.

酸(U. A.), ラムノース(Rha), フコース(Fuc), アラビノース(Ara), キシロース(Xyl), マンノース(Man), グルコース(Glc), およびガラクトース(Gal)から構成されている。ペーパークロマトグラフィー分析により, 構成ウロン酸はおもにガラクトツロン酸であることが示された。

また, WS中の多糖構成中性糖の結合様式を分析するため, 各々の試料を箱守法にてメチル化し, メチル化多糖を酸加水分解しアルジトールアセテートとした後, ガスクロマトグラフィーで分析した。その結果をまとめたのが Table 2 である。

Table 2. Sugar-linkage composition of the water-soluble polysaccharide fraction (WS)

Peak No	Methylated sugar	Deduced glycosidic linkage*	Amount**				
			Cabbage	Chinease cabbage	Spinach	Chingen-tsuai	Lettuce
1	2,3,5-Me ₃ -Ara***	T-Ara	8.5	8.3	5.2	6.0	4.6
2	2,3,4-Me ₃ -Xyl	T-Xyl	0.4	0.6	0.1	0.2	1.4
3	2,3,4-Me ₃ -Fuc	T-Fuc	0.4	0.7	0.1	0.7	0.1
4	3,5-Me ₂ -Ara	2-Ara	4.4	1.8	0.6	2.3	3.3
5	Unidentified		0.6	1.0	0.2	0.7	0.1
6	3,4-Me ₂ -Rha	2-Rha	3.6	6.0	2.0	3.2	1.4
7	2,5-Me ₂ -Ara	3-Ara	0.3	0.4	0.4	0.2	0.2
8	2,3,4,6-Me ₄ -Glc and/or 2,3,4,6-Me ₄ -Man	T-Glc and/or T-Man	0.3	0.3	0.1	0.5	0.2
9	2,4-Me ₂ -Xyl	3-Xyl	0.4	0.6	0.2	0.6	1.0
10	2,3-Me ₂ -Ara	5-Ara	7.0	5.5	13.2	4.6	1.8
11	2,3,4,6-Me ₄ -Gal, 2,3-Me ₂ -Xyl and/or 3,4-Me ₂ -Xyl	T-Gal, 4-Xyl and/or 2-Xyl	4.2	4.5	3.1	3.4	1.8
12	Unidentified		0.6	1.2	0.4	0.6	0.6
13	2-Me ₁ -Rha	3,4-Rha	0.7	1.1	0.3	1.0	0.4
14	Unidentified		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	3-Me ₁ -Rha	2,4-Rha	3.3	3.1	2.8	2.8	1.2
16	2-Me ₁ -Ara	3,5-Ara	9.5	5.5	11.0	13.9	8.4
17	3-Me ₁ -Ara, 2,4,6-Me ₃ -Gal and/or 2,3,6-Me ₃ -Man	2,5-Ara, 3-Gal and/or 4-Man	3.8	3.2	2.1	4.0	3.0
18	2,3,6-Me ₃ -Gal, 3,4,6-Me ₃ -Gal and/or 2,3,4-Me ₃ -Glc	4-Gal, 2-Gal and/or 6-Glc	4.6	2.4	4.2	2.5	1.8
19	2,3,6-Me ₃ -Glc	4-Glc	3.4	1.9	1.8	1.9	2.3
20	2,3,4-Me ₃ -Gal	6-Gal	12.1	5.3	29.1	14.0	8.6
21	2,6-Me ₂ -Gal	3,4-Gal	0.3	6.9	2.0	4.2	4.8
22	Unidentified		5.6	0.8	1.0	1.3	0.8
23	Unidentified		1.2	2.1	0.9	2.0	1.4
24	3,6-Me ₂ -Gal	2,4-Gal	5.8	1.7	2.8	1.7	9.3
25	Unidentified		2.1	2.2	1.4	2.2	4.0
26	2,3-Me ₂ -Glc	4,6-Glc	3.6	6.1	2.5	4.6	5.3
27	2,4-Me ₂ -Gal	3,6-Gal	0.8	12.5	4.5	8.1	11.8
28	Unidentified		1.0	1.9	0.0	1.4	0.0
29	Unidentified		11.4	12.2	7.8	11.3	20.3

* The numerical prefixes represent the carbon atoms involved in glycosidic linkages in the original polysaccharides. Prefix T indicates sugars linked through C(O)-1 only. ** % total area.

*** 2,3,5-Me₃-Ara = 2,3,5-tri-O-methyl-1,4-di-O-acetyl-arabinitol, etc.

Table 1 と Table 2 および既知の細胞壁多糖の化学構造を参考¹³⁾にすると、WSに含まれている多糖の大部分は、D-ガラクトツロン酸残基が α -(1 \rightarrow 4)結合した直鎖構造のところどころに α -L-ラムノース残基が(1 \rightarrow 2)結合で挿入された多糖ラムノガラクトツロナンであると考える。そのラムノース残基に結合していると思われる中性多糖側鎖は、アラバン、ガラクトタンあるいはアラビノガラクトタン等複雑な構造をもつと考えられる。しかし、非還元末端アラビノース (T-Ara), 3-結合ガラクトース (3-Gal), 6-結合ガラクトース (6-Gal) および3,6-結合ガラクトース (3,6-Gal) の顕著な量の存在は、これら中性糖側鎖をもつ酸性多糖の他に中性多糖アラビノ-3,6-ガラクトタンの存在の可能性も考えられる。さらに、糖結合様式解析結果から、これらラムノガラクトツロナンの側鎖構造やアラビノ-3,6-ガラクトタンの微細構造には品種間差異があると思われる。

3-4) 水不溶性多糖画分

それぞれの水不溶性画分を構成している多糖類の糖結合様式を解析するため、まず、WSの

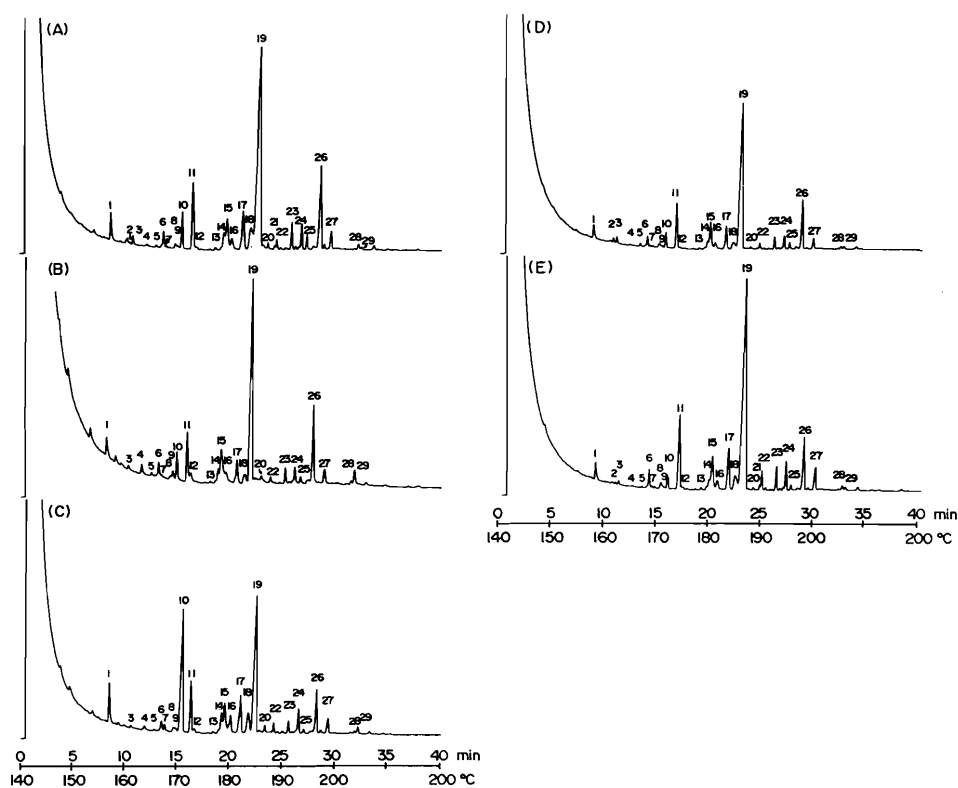


Fig. 3 Gas-liquid chromatograms of the partially methylated alditol acetates obtained from the acid hydrolyzates of the methylated water-insoluble fractions of cabbage (A), chainese cabbage (B), spinach (C), chingentsuai (D) and lettuce (E)

場合と同様にメチル化分析を行った。Fig. 3 と Table 3 は、それぞれ部分メチル化アルジトールアセートのガスクロマトグラムと同定された部分メチル化アルジトールアセートの組成を示す。Table 3 のデータだけからでは多糖の種類を決定することは不可能であるが、これまでの植物細胞壁多糖の構造に関する数多くの知見を参考にするとはある程度多糖の種類を特定することができる。すなわち、いずれの品種でも、①側鎖構造を有するラムノガラクトツロナン [2

Table 3. Sugar-linkage composition of the water-insoluble polysaccharide fraction

Peak No. in Fig. 3	Methylated sugar	Deduced glycosidic linkage*	Amount **				
			Cabbage	Chinese cabbage	Spinach	Chingen- tsuai	Lettuce
1	2,3,5-Me ₃ -Ara***	T-Ara	2.4	2.1	4.1	2.1	1.6
2	2,3,4-Me ₃ -Xyl	T-Xyl	0.1	0.0	0.0	0.6	0.1
3	2,3,4-Me ₃ -Fuc	T-Fuc	0.7	0.4	0.3	0.9	0.2
4	3,5-Me ₂ -Ara	2-Ara	0.2	0.9	0.5	0.1	0.1
5	Unidentified		0.2	0.4	0.2	0.4	0.1
6	3,4-Me ₂ -Rha	2-Rha	1.6	1.6	1.4	1.1	1.7
7	2,5-Me ₂ -Ara	3-Ara	0.1	0.4	0.9	0.1	0.2
8	2,3,4,6-Me ₄ -Glc and/or 2,3,4,6-Me ₄ -Man	T-Glc and/or T-Man	0.5	0.4	0.7	0.8	1.0
9	2,4-Me ₂ -Xyl	3-Xyl	0.2	1.0	0.5	0.3	0.0
10	2,3-Me ₂ -Ara	5-Ara	3.1	2.8	19.4	2.1	1.2
11	2,3,4,6-Me ₄ -Gal, 2,3-Me ₂ -Xyl and/or 3,4-Me ₂ -Xyl	T-Gal, 4-Xyl and/or 2-Xyl	7.5	6.1	6.7	7.7	9.5
12	Unidentified		0.1	0.6	0.3	0.1	0.3
13	2-Me ₁ -Rha	3,4-Rha	0.2	0.3	0.2	0.2	0.9
14	Unidentified		2.3	1.8	3.2	1.3	1.3
15	3-Me ₁ -Rha	2,4-Rha	4.2	9.0	4.9	5.7	5.7
16	2-Me ₁ -Ara	3,5-Ara	1.8	0.4	3.2	1.8	2.8
17	3-Me ₁ -Ara, 2,4,6-Me ₃ -Gal and/or 2,3,6-Me ₃ -Man	2,5-Ara, 3-Gal and/or 4-Man	5.4	3.7	5.8	4.4	5.9
18	2,3,6-Me ₃ -Gal, 3,4,6-Me ₃ -Gal and/or 2,3,4-Me ₃ -Glc	4-Gal, 2-Gal and/or 6-Glc	4.5	2.2	4.0	2.4	3.6
19	2,3,6-Me ₃ -Glc	4-Glc	43.6	36.2	26.1	45.5	46.0
20	2,3,4-Me ₃ -Gal	6-Gal	0.4	0.7	1.3	0.2	0.7
21	2,6-Me ₂ -Gal	3,4-Gal	0.2	0.0	0.0	0.1	0.6
22	Unidentified		0.7	0.6	1.3	0.7	1.8
23	Unidentified		2.1	2.6	1.3	1.8	2.1
24	3,6-Me ₂ -Gal	2,4-Gal	2.2	4.0	3.0	2.3	2.6
25	Unidentified		1.3	2.5	0.6	1.5	0.7
26	2,3-Me ₂ -Glc	4,6-Glc	10.3	12.7	5.4	9.3	6.0
27	2,4-Me ₂ -Gal	3,6-Gal	2.9	2.6	3.2	5.2	2.6
28	Unidentified		0.6	1.6	0.4	0.5	0.5
29	Unidentified		0.5	2.6	1.0	0.9	0.3

* The numerical prefixes represent the carbon atoms involved in glycosidic linkages in the original polysaccharides. Prefix T indicates sugars linked through C(O)-1 only. ** % total area.

*** 2,3,5-Me₃-Ara = 2,3,5-tri-O-methyl-1,4-di-O-acetyl-arabinitol, etc.

-結合と2,4-結合ラムノース (2-Rha と2,4-Rha) が検出されたことから], ②フコースを有するキシログルカン [非還元末端キシロース (T-Xyl), 非還元末端フコース (T-Fuc), 4-結合と4,6-結合グルコース (4-Glc と4,6-Glc)] ③セルロース [顕著な量の4-結合グルコース (4-Glc)], ④アラバン [非還元末端, 5-結合および3,5-結合アラビノース (T-Ara, 5-Ara および3,5-Ara)], ⑤ (1→4)-ガラクトタン [4-結合ガラクトース (4-Gal)] および⑥分岐アラビノガラクトタン [種々の結合様式をもつガラクトースとアラビノース残基の存在] 等を有す

と考えられる。しかし、それら多糖の量比には若干の差があると思われる。

一般に植物細胞壁を構成する多糖はその化学試薬における抽出方法により、ペクチン様物質画分、ヘミセルロース画分、セルロース画分の三つに大別される。各画分に含まれる多糖の種類は、植物種や用いる組織の違いのみだけでなく、抽出操作の若干の違いだけでも大きく異なることがある。従って、種々の植物性食品の細胞壁を構成する多糖類の比較分析は、できるだけ同一の抽出・分画方法にて調製した標品を用いて行ったほうがよい。水不溶性多糖画分を加藤らの方法⁶⁾に従ってシュウ酸アンモニウム、4%水酸化カリウムおよび24%水酸化カリウムで順次抽出分画した。得られたペクチン様物質画分(P S)、ヘミセルロース-I画分(H C-I)、ヘミセルロース-II画分(H C-II)およびセルロース画分(C L)の収量と構成糖組成をまとめたものがTable 4である。

Table 4. Yields and sugar composition of subfractions obtained after fractionating the water-insoluble polysaccharide fraction prepared from some leaf vegetables.

Subfraction	Yield* (Total sugar) (mg)	Ratio (%)	Sugar composition (wt%)							
			U.A.	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Glc	Gal
〈Cabbage〉										
PS	47.4	31.5	88.9	3.7	0.6	1.8	0.5	0.5	0.9	3.1
HC-I	7.4	4.9	44.1	6.3	1.6	10.3	9.9	1.3	9.7	16.7
HC-II	12.8	8.5	33.4	2.0	3.8	3.1	12.8	4.3	28.0	12.7
CL	83.1	55.1	tr.	tr.	5.4	2.4	tr.	2.0	85.2	4.9
Total	150.7	100								
〈Chinese cabbage〉										
PS	30.4	25.4	81.5	6.7	0.6	2.5	0.9	0.9	2.1	4.9
HC-I	4.2	3.5	57.6	4.3	1.0	9.6	4.4	1.5	7.2	14.4
HC-II	10.2	8.5	20.8	2.0	4.4	3.2	18.0	3.7	34.4	13.6
CL	75.1	62.6	tr.	0.1	2.6	1.9	tr.	1.9	93.1	0.5
Total	119.9	100								
〈Spinach〉										
PS	10.1	9.7	54.4	10.5	0.9	12.5	1.2	1.5	4.6	14.5
HC-I	10.9	10.5	55.3	7.2	0.8	13.2	2.1	0.6	3.0	17.8
HC-II	11.4	11.0	7.2	3.1	4.0	4.2	27.4	4.2	35.1	14.8
CL	71.2	68.7	tr.	0.2	1.2	2.6	0.2	1.8	90.3	3.6
Total	103.6	99.9								
〈Chingentsuai〉										
PS	74.1	37.1	90.9	2.8	0.5	2.0	0.3	0.3	0.6	2.5
HC-I	14.6	7.3	70.8	2.9	1.1	4.1	4.4	0.8	6.8	9.2
HC-II	16.4	8.2	20.9	1.7	3.4	3.6	23.2	3.6	32.1	11.6
CL	94.4	47.3	tr.	0.5	1.1	1.8	1.0	2.8	88.2	4.6
Total	199.5	99.9								
〈Lettuce〉										
PS	52.4	33.1	91.9	2.7	0.2	1.5	0.3	0.2	0.3	2.7
HC-I	4.1	2.6	60.2	7.3	1.3	4.3	7.5	1.1	3.3	15.0
HC-II	13.1	8.3	22.7	3.4	3.5	1.9	31.9	1.9	24.5	10.1
CL	88.5	56.0	tr.	0.4	0.6	1.2	0.9	4.2	92.4	0.3
Total	158.1	100								

* From 1.000g triturated, freeze-dried leaf vegetable.

各画分の収量と糖組成を品種間で比較すると、ハウレンソウが他の4品種に比してPS含有量が少なく、かつ、PS画分の構成糖としてウロン酸が少ないことがわかる。上述のWSの大部分はペクチンであり細胞壁多糖に由来すると考えてよい。そこで、WSを含めた形で細胞壁構成多糖の割合を算出してみると、キャベツ、ハクサイ、ハウレンソウ、チンゲンサイおよびレタスでのペクチン様物質(WS+PS):ヘミセルロース(HC-I+HC-II):セルロース(CL)の値はそれぞれ、46:11:43, 42:10:49, 31:17:53, 45:14:42および47:9:44ようになる。やはり、ハウレンソウが、他の品種に比較してペクチンが少ないことが明確となった。

また、上述の考えによればキャベツ、ハクサイ、ハウレンソウ、チンゲンサイおよびレタスの細胞壁に存在するペクチン様物質(WS+PS)のうちの約46%, 53%, 75%, 26%, 44%のペクチン様物質(WS)が温水処理により細胞壁より可溶化したと考えられる。

ハウレンソウの培養細胞の細胞壁多糖にはフェルラ酸がエステル結合していることが知られている¹⁴⁾。そこで5品種についてフェルラ酸の存在の有無を調べたところ、5品種のなかでハウレンソウにのみ顕著な量のフェルラ酸の存在が確認され、その量は細胞壁多糖100mgあたり380 μ gであった。最近、加藤らはペクチン含有量の非常に少ない禾本科植物を代表するイネの培養細胞の細胞間接着物質としてフェルラ酸が重要な役割を担っていることを明らかにした¹⁵⁾。

ハウレンソウが他の葉菜類に比べペクチン含有量が少なく、かつフェルラ酸を含むことが、食物繊維としての機能や調理特性にどのような影響を与えるか詳細に検討することは非常に興味のもたれるところである。

ヘミセルロース-II画分(HC-II)の糖結合様式解析の結果、すべての品種とも4,6-結合グルコース、4-結合グルコース、2-結合キシロース、非還元末端キシロースなどが主要な糖組成であることが示された。また、硫酸ナトリウム存在下でヨード・多糖複合体の吸収スペクトルを測定¹⁶⁾すると、いずれのHC-IIとも640nmに極大吸収を示した。これらの結果はこの画分の主要多糖はいずれも、セルロース様 β -(1 \rightarrow 4)-グルカン为主鎖としその大部分のD-グルコース残基のO-6の位置が α -D-キシロース残基で置換された構造をもつキシログルカンであることを示している。

3-5) 炭水化物組成

キャベツ、ハクサイ、ハウレンソウ、チンゲンサイおよびレタスの全炭水化物量(内訳、単糖・オリゴ糖:デンプン:細胞壁多糖)を生重量100gあたりで比較してみると、キャベツで3,248mg(60.2 \pm 0.4:39.4), ハクサイで2,064mg(65.4 \pm 0.5:34.2), ハウレンソウで2,642mg(46.5 \pm 1.8:51.7), チンゲンサイで1,785mg(17.5 \pm 0.4:82.0), レタスで1,683mg(55.8 \pm 0.8:43.5)となる。チンゲンサイ以外の葉菜類は食物繊維(難消化性多糖)と同時に消化性糖質も供給していることになる。

また、細胞壁を構成している多糖の種類について5品種間で比較した場合、大きな違いがないと思われる。ただし、微細構造では差異があると考えられる。われわれは、すでにキャベツの水不溶性食物繊維が低分子糖を一時的に抱え込む性質を有し、in vitroにおいてグルコースの拡散速度を遅らせることを明らかにしている⁴⁾。従って、組成がほぼ同じであるハウレンソウ、ハクサイ、チンゲンサイおよびレタスにも同様な機能特性を期待することができる。

本研究の一部は、平成3～5年度文部省科学研究費（一般研究C：課題番号03680054）により行われたものである。また、本研究の概要は日本家政学会第44回大会（1992年5月：仙台）において発表した。

引用文献

- 1) 印南 敏, 桐山修八編：食物繊維，第一出版株式会社，東京，(1985)
- 2) Kritchevsky, D.: Dietary fiber. *Ann. Rev. Nutr.*, **8**, 301 (1988)
- 3) 加藤陽治, 秋山美香：水不溶性食物繊維カラムによるデキストランおよびマルトデキストリのゲル濾過クロマトグラフィー，日本栄養・食糧学会誌，**46**, 161 (1993)
- 4) 加藤陽治：水不溶性食物繊維のグルコースの in vitro における拡散速度に与える影響，日本栄養・食糧学会誌，**46**, 351 (1993)
- 5) Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A. and Smith, F.: Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.*, **28**, 350 (1956)
- 6) Kato, Y. and Matsuda, K.: Presence of a xyloglucan in the cell wall of *Phaseolus aureus* hypocotyls. *Plant Cell Physiol.*, **17**, 1185 (1976)
- 7) Kato, Y., Ito, S., Iki, K. and Matsuda, K.: Xyloglucan and β -D-glucan in cell walls of rice seedlings. *Plant Cell Physiol.*, **23**, 351 (1982)
- 8) Bitter, T. and Muir, H.M.: A modified uronic acid carbazole reaction. *Anal. Biochem.*, **4**, 330 (1962)
- 9) Robyt, J. and French, D.: Action pattern and specificity of an amylase from *Bacillus subtilis*. *Arch. Biochem. Biophys.*, **100**, 451 (1963)
- 10) Hakomori, S.: A rapid permethylation of glycolipid and polysaccharide catalyzed by methylsulfinyl carbanion in dimethyl sulfoxide. *J. Biochem.*, **55**, 205 (1964)
- 11) Lindberg, B.: Methylation analysis of polysaccharides. *Meth. in Enzymol.*, **28**, 178 (1972)
- 12) Kato, Y. and Nevins, D.J.: Enzymic dissociation of *Zea* shoot cell wall polysaccharides I. Preliminary characterization of the water-insoluble fraction of *Zea* shoot cell walls. *Plant Physiol.*, **75**, 740 (1984)
- 13) 桜井直樹, 山本良一, 加藤陽治: 植物細胞壁と多糖類，培風館，東京，(1991)
- 14) Fry, S.C.: Phenolic components of the primary cell wall: fructoylated disaccharides of D-galactose and L-arabinose from spinach polysaccharide. *Biochem. J.*, **203**, 493 (1982)
- 15) Kato, Y., Yamanouchi, H., Hinata, K., Ohsumi, C. and Hayashi, T.: Involvement of phenolic esters in cell aggregation of suspension-cultured rice cells. *Plant Physiol.*, **104**, 147 (1994)
- 16) Kato, Y. and Matsuda, K.: Distribution of xyloglucan in *Phaseolus aureus* seeds. *Plant Cell Physiol.*, **18**, 1089 (1977)

(1993.12.24.受理)