

大豆配糖体成分の生理機能に関する研究, 特に DDMP サポニンについて

PHYSIOLOGICAL FUNCTION OF SOYBEAN GLYCOSIDES, ESPECIALLY DDMP SAPONIN

大久保一良(東北大学農学部)

Kazuyoshi OKUBO

Faculty of Agriculture, Tohoku University, Sendai 981

ABSTRACT

Relative to other foodstuffs, soybean seeds contain high levels of four classes of compounds with demonstrated anticancer activity: glycosides, phytosterols, protease inhibitors, and phytic acid. Soybean seeds contain about 2% glycosides, which are composed of several kinds of soyasaponins and isoflavonoids. In this report, we reinvestigated the composition of group B saponin, and the structures of saponins containing DDMP named soyasaponins αg , αa , βg , βa , γg and γa are described. Recently, we have reported five kinds of DDMP (2, 3-dihydro-2, 5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one) saponins as intact constituents of soybean seeds, named soyasaponin αg , βg , βa , γg and γa . DDMP saponins showed the same UV spectrum with a maximum absorption at 292 nm due to DDMP moiety. Using this character, DDMP saponin composition in leguminous seeds was investigated. Hypocotyl was extracted with 70% ethanol contained 0.01% EDTA and analyzed by HPLC, directly. As a result, DDMP saponins, especially βg , were widely distributed in legumes, and leguminous seeds were classified into six types (I ~ VI) by DDMP saponin composition. This classification almost agrees with genus or subgenus of leguminosae, and consequently DDMP saponins may be useful as chemotaxonomical marker. New DDMP saponins from *Phaseolus angularis*, *Dolichos lablab* and *Phaseolus coccineus* were isolated and the structures were elucidated by FAB-MS, ^1H -NMR and ^{13}C -NMR, respectively, such as soyasaponin αa . Furthermore we have found that the DDMP moiety was unstable by oxygen and ferric ion, and reacted with FeCl_3 into brown color formation. Using this reaction, we investigated distribution of DDMP saponins in fine structure of leguminous seeds, especially soybean seeds. FeCl_3 saturated in 70% ethanol solution was sprayed on seeds after cutting longitudinally and horizontally. The DDMP saponins distributed just hypocotyl, especially epicotyl parts of leguminous seeds, except soybean seeds, in which they distributed not only hypocotyl part but also cotyledon. DDMP saponins existed peripheral cells of mid vein and lateral vein. This result suggested that DDMP saponins related to germination and difference of plant body against active oxygen, virus and microorganism etc. *Rep. Soy Protein Res. Com., Jpn.* **14** 108-111, 1993.

サポニン, イソフラボノイド等の大豆配糖体成分には種類が多く, 量的摂取を妨げる不快味成分から抗ウ

イルス等の3次機能を有する成分まで存在し, しかも食品加工上主たん白質に随伴して製品の嗜好性に大き

く影響している。従って、これらの成分は大豆たん白食品の普及のためには考慮しなければならない重要な成分である。そこで本研究では配糖体成分の種類、化学構造、マメ科における分布および食品の生体防御機能として未開拓の領域である Epstein Barr Virus (EBV)等の抗ウイルス作用の解明を目的とした。特に、新規サポニンである DDMP サポニンを発見することができたので、これを中心に報告する。

これまで大豆種子サポニンとしてソヤサポゲノール A, BおよびEをそれぞれアグリコンとする8種類のAグループ、5種類のBグループおよび2種類のEグループサポニンが明らかにされている¹⁾。Aグループサポニンはビスデスモサイド型サポニンで、大豆種子の胚軸部に存在し、大豆食品の量的摂取を妨げる最も不快味の強い成分である²⁾。これに対し、BとEグループサポニンはモノデスモサイド型サポニンで、植物体に広く分布し、不快味は弱いだけでなく、HIVの増殖抑制作用等の生理活性を示すことが明らかにされてい

る³⁾。そこでBとEグループサポニンに注目し、温和な条件下での抽出と分析をこころみた結果、前駆体と思われる成分を検出することができた。さらにこれら成分を単離し、構造解析を行った結果、ソヤサポゲノールBのC-22位に2, 3-dihydro-2, 5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one (DDMP)がアセタール結合した新規サポニンであることを明らかにすることができた⁴⁾。これらDDMPサポニンがこれまでのBとEグループサポニンに変化する真正サポニンであることから、その糖鎖構造に基づいてソヤサポニン (soyasaponin) αg , αa , βg , βa , γg および γa と命名し⁵⁾, αa は他のマメ科種子から単離してその構造を明らかにしたものである⁶⁾(Fig. 1)。味噌、醤油等の芳香成分であるマルトールはアミノカルボニル反応の中間体である類似構造の2, 3-dihydro-3, 5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one 経由成分であるとみなされている⁷⁾が、これら量的に圧倒的に多いDDMPサポニンからも明らかにマルトールが生じることから、アミノカルボニル反応経由についてはさらに検討する余地があるものと思われる。これらDDMPサポニンの安定性を調べた結果、無酸素系のキレート剤存在下で極めて安定であることが新たにわかり、その分析が極めて容易になった⁸⁾。また3価の鉄イオンと反応して褐変することから、その存在部位を光学的に調べた結果、大豆種子では子葉の維管束とこの維管束がつながっている胚軸部のエピコチル(下胚軸)に局在していることがわかった(Photo. 1)⁹⁾。他のマメ科種子でも主にエピコチル、アピオスのようなマメ科根塊では発芽部位等に局在していることから、これまで不明であった生体におけるサポニンの役割は生体防御、情報伝達等の重要な生理作用を担っているものと示唆される。SOD様活性を調べた結果、グルタチオンに相当する活性がみられたことから、そのエノン、エノール構造に注目し、新規なフェノール類への変化を明らかにすることにより、新たな生理活性が期待される。また、アセトアルデヒド、過酸化水素の共存でフォトン(微弱発光)が生成することからラジカルとの関係も注目される。

DDMPサポニン組成と含量が大豆種子の部位と品種によって異なることに着目し、栽培種と野生大豆の比較を試みた。その結果、DDMPサポニン含量は特に野生大豆の胚軸部が高く、その構成成分はソヤサポニン αg , βg , βa で、栽培品種および野生種を αg または βa 欠損で分類することができる。しかし、子葉の構成成分は βg , βa , γg , γa で αg は検出されず、品種間、特に野生種間で著しい差異がみられた。これら

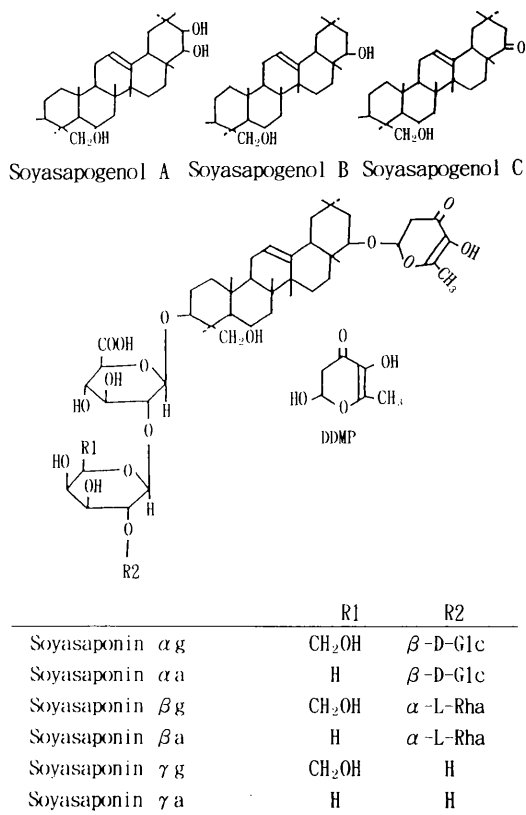
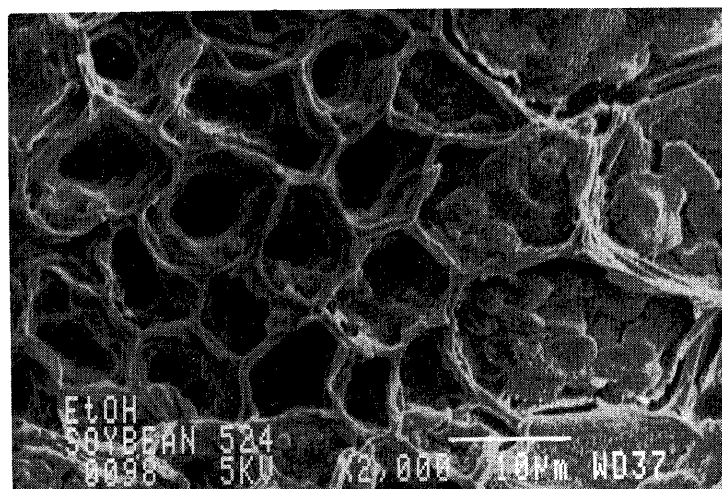
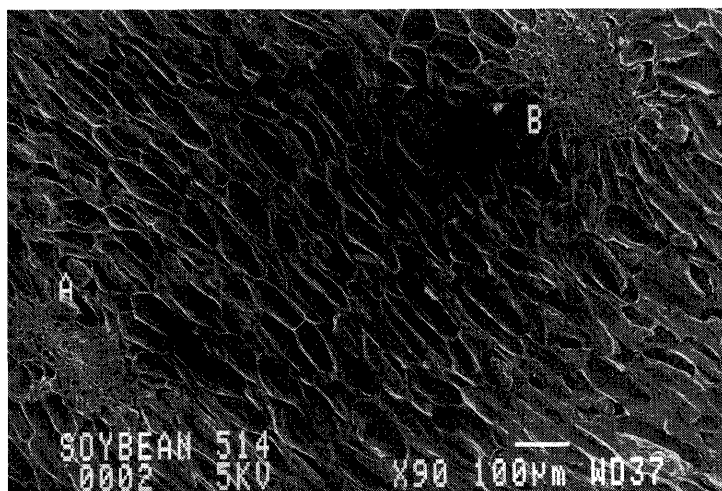


Fig. 1. Structures and nomenclature of DDMP saponins.

DDMP サポニン組成を詳細に調べた結果、栽培大豆では βg が主成分であるのに対し、野生種では βa , γg , γa 含量が比較的高く、その組成に採取地域間の差異が北緯38°近辺にみられ、栽培大豆の起源種との関係が注目される¹¹⁾。ソヤサボゲノールBがマメ科に広くみられることから、DDMP サポニンの同様の分布が期待される。そこで、マメ科種子の胚軸を試料にし、属を異にする約100種の DDMP サポニン組成を調べた。その結果、インゲン(*Phaseolus vulgaris*, kidney bean)等の αg , βg 型、ソラマメ(*Vicia fava*, broad bean)等の βg 型、ナタマメ(*Cana-valia gladiata*, sword bean)の γg 型、アズキ(*Vigna angularis*, azuki bean)等の未確認 DDMP サポニン型、クズ(*Pueraria lobata*,

kudzu)等の非 DDMP 型の 6 型にマメ科種子を分類することができ、形態学的分類との関係に興味をもたれる¹²⁾。特に、アズキ等の未確認 DDMP サポニンは既知のサポニンの真正サポニンであるものと思われ、その構造解析が期待される。また、DDMP 類似構造も期待されることから、薬用人参、甘草などのサポニン組成についても無酸素系キレート存在下での検索が重要であるものと思われる。尚、サポニンの消化吸収がその生理活性との関係で注目されているが、少なくとも DDMP 部位由来成分はそのアグリコンに比べて容易に消化吸収されるものと思われ、この新たな観点からの研究が注目される。



文 献

- 1) Fenwick GR, Price R, Tsukamoto C and Okubo K (1991): Saponin. Toxic Substance in Crop Plant, ed. D'Mello DD, Royal Society of Chemistry, pp. 285-327.
- 2) Okubo K, Iijima M, Kobayashi Y, Yoshikoshi M and Kudou S (1992): Characterization of the components responsible for undesirable taste of soybean seeds. *Biosci Biotech Biochem*, **56**, 99-103.
- 3) Nakashima H, Okubo K, Honda Y, Tamaru T, Matsuda T and Yamamoto N (1989): Inhibitory effect of glycosides like saponin from soybean on the infectivity of HIV *in vitro*. *AIDS*, **3**, 655-658.
- 4) Kudou S, Tonomura M, Tsukamoto C, Shimoyamada M, Uchida T and Okubo K (1992): Isolation and structural elucidation of main genuine soybean saponin, BeA. *Biosci Biotech Biochem*, **56**, 142-143.
- 5) Kudou S, Tonomura M, Tsukamoto C, Uchida T, Sakabe T, Tamura N and Okubo K (1993): Isolation and structural elucidation of DDMP-conjugated soyasaponins as genuine saponins from soybean seeds. *Biosci Biotech Biochem*, **57**, 546-550.
- 6) 大久保一良・吉城由美子・殿村正英・工藤重光・塚本知玄・坂部輝御・田村亘弘(1993): 大豆 DDMP サポニンの組成と未確認成分の構造. 農化大会講演要旨, p. 31.
- 7) 奥村丞司(1993): メイラード反応とフレーバーの生成. 醸協, **88**, 178-187.
- 8) 吉城由美子・浅野三夫・大久保一良(1993): DDMP サポニンの安定性と大豆種子内における分布. 日食工大講演要旨, p. 88.
- 9) Yoshiki Y, Tanaka M, Satou A and Okubo K (1993): Distribution of DDMP saponins in fine structure of soybean seeds by using the browning reaction with FeCl₃. XV International Botanical Congress, Aug. 28-Sep. 3, Yokohama, Poster presentation.
- 10) Yoshiki Y and Okubo K: 未発表
- 11) 吉城由美子・塚本知玄・原田久也・島本義也・大久保一良(1993): G. soja 亜属における DDMP サポニン組成の変異. 農化大会講演要旨, p. 31.
- 12) Yoshiki Y, Kim Y, Shoji S, Hoshikawa K and Okubo K (1993): Classification of leguminous seeds by DDMP saponin composition and the chemical structures of new DDMP saponins. XV International Botanical Congress, Aug. 28-Sep. 3, Yokohama, Poster presentation.