ハトムギ種実の脂質について

高野克己*・佐藤広顕**・小原哲二郎*

Characterisitics of Lipids in Adley Seeds

Katsumi TAKANO*, Hiroaki SATO** and Tetsujiro OBARA*

*Department of Agricultural Chemistry, Tokyo University of Agriculture,
1-1-1, Sakuragaoka, Setagaya-ku, Tokyo 156

**Department of Food Science and Technology, Tokyo University of Agriculture,
196, Yasaka, Abashiri-shi, Hokkaido, 099-24

Adley seeds contained 9.4% lipids and thier saponification value was 180.2 and iodine value was 94.6. The ratio of neutral lipids, glycolipids (GL) and phospholipids (PL) were 99.1: 0.2: 0.7, respectively. Oleic acid ($C_{18:1}$), linoleic acid ($C_{18:2}$) and palmitic acid ($C_{16:0}$) were the major fatty acids in the above lipids. Triacylglycerols (TG) was examined for the positional composition of fatty acids; position C-2 of TG was rich in unsaturated fatty acids. 91% of $C_{16:0}$ in TG distributed in C-1,3 positions. Triunsaturated and diunsaturated types were the major TG of adley seeds. Adley seeds contained 5 kinds of GL, 9 kinds of PL, where steryl glycolipids, glyceroglycolipids, were the major components of GL and phosphatidylcholine was the major components of PL.

(Received Apr, 8, 1991)

ハトムギ (*Coix lacryma-jobi* L. var. *mayuen* STAPF)¹⁾ は1年生のイネ科植物で、シコクムギ、トウムギ、ヨクイニンとも呼ばれ、すでに3,000年以上昔からインドなどで栽培されており、現在では熱帯から温帯と広い地域で栽培が行われている。

また、その種実とは古くから米と混炊して食用にされるほか、製粉してパン、菓子原料として用いられている。

最近、わが国ではイネの転換作物としてハトムギの栽培が奨められ、また、古くから伝承されている健康、利尿、強壮、化膿止め、イボ取りなどの薬理効果から健康食品としての利用が注目され、その生産量は増加してい

るが、ハトムギ種実の成分に関する詳細な報告は少ない。

そこで、筆者らはハトムギ種実の食糧化学的特性を明らかにするため、今回は他の穀類に比べその含量が高いにもかかわらず、従来一般的な化学的性状および脂肪酸成しか知られていない^{2)~4)}。脂質成分について検討することを試み、いくつかの知見を得たので以下報告する。

試料および実験方法

1. 試 料

試料のハトムギ種実(筑波大学農場にて栽培・収穫)は穀および糖層(果皮、種皮)を除いた後、実験に供し

* 東京農業大学農学部農芸化学科 (〒156 東京都世田谷区桜丘1-1-1)

** 東京農業大学生産学部食品科学科 (〒099-24 北海道網走市八坂196)

本報文において、次の略号を用いた。TLC, 薄層クロマトグラフィー; GLC, ガスクロマトグラフィー; SE, ステロールエステル; TG, トリアシルグリセロール; FFA, 遊離脂肪酸; S, ステロール; DG, ジアシルグリセロール; MG, モノアシルグリセロール; ASG, アシルステリルグリコシド; SG, ステリルグリコシド; MGDG, モノグルコシルジグリセロール; DGDG, ジグリコシルジグリセロール; Cer, セレブロシド; LPC, リゾホスファチジルコリン; LPE, リゾホスファチジルエタノールアミン; PI, ホスファチジルイノシトール; PA, ホスファチジン酸; PC, ホスファチジルコリン; PE, ホスファチジルエタノールアミン; DPG, ジホスファチジルグリセロール; N-acyl LPC, N-アシルリゾホスファチジルコリン; N-acyl PE, N-アシルリゾホスファチジルエタノールアミン

た。なお、成分分析は常法にて行い、その結果を Table 1 に示した。

Table 1 Chemical components of Adley seeds

Moisture	10.4(%)
Carbohydrate	65.8
Crude protein	11.9
Crude fat	9.4
Crude fiber	0.4
Crude ash	2.1

2. 脂質の抽出および分画

脂質の抽出は Folch 法⁹⁾ に準じた。すなわち、試料にクロロホルム：メタノール (2:1 v/v) 混液10倍容を加え、ホモゲナイズ (ヒスコトロン NS-20, 日音医理科器機製作所) し、攪拌抽出 (一昼夜) 後、残渣を濾別した。得られた抽出液は水洗し、水溶性物質を除去した後、濃縮して全脂質とした。

さらに全脂質については林らの方法⁹⁾ に従い、ケイ酸カラムにて分画した。すなわち、クロロホルム：メタノール (49:1 v/v) 混液、アセトンおよびメタノールにて順次溶出し、各々中性脂質、糖脂質およびリン脂質の画分を得た。

3. 脂質の分析

1) 一般的性状 日本油化学協会基本油脂分析試験法⁷⁾ に従い、ケン化価、ヨウ素価および不ケン化物量を求めた。

2) 中性脂質 中性脂質の各成分は、TLC にて同定⁸⁾ した。すなわち、シリカゲルプレート (DC-Alu-folien Kieselgel 60, Merk) を用い、ヘキサン：ジエチルエーテル：酢酸 (80:20:1 v/v) にて展開し、50% 硫酸溶液にて検出を行った。

3) 糖脂質およびリン脂質 各脂質成分の分離同定および定量は TLC にて行った。すなわち、シリカゲルプレート (DC-Alu-folien Kieselgel 60, Merk) を用い、糖脂質はクロロホルム：メタノール：酢酸：水 (70:20:2:2 v/v) にて展開し、リン脂質はクロロホルム：メタノール：28%アンモニア水 (65:35:5 v/v) およびクロロホルム：アセトン：メタノール：酢酸：水 (10:4:2:1:1 v/v) にて、二次元展開を行った。同定は標準物質との比較、各種発色剤による呈色および文献値を参考として行った^{9)~10)}。

また、各脂質成分の定量は上記の方法で分離し、ヨウ素蒸気にてバンドおよびスポットを検出した後、発色部分をかき取り、これにクロロホルム：メタノール：10% 塩酸 (10:10:1 v/v) 液を加え、各成分を抽出した。

糖脂質は、フェノール・硫酸法¹¹⁾、リン脂質は渋谷らの方法¹²⁾ にて各々糖およびリン量を測定し、これより各成分量を求めた。

4) 脂肪酸 脂肪酸については、脂質を塩酸・メタノール法¹³⁾ にて処理し、得られた脂肪酸メチルエステルについて GLC にて分析した。なお、分析条件はカラム：5% DEGS (0.3×300cm)、カラム温度：180℃、キャリアーガス：N₂ (40 ml/分) とした。また、各ピークの同定は標品の保持時間との比較によった。

5) トリアシルグリセロール (TG)

a. 炭素数分布：前述の TLC にて単離・精製した TG について、GLC を用いその炭素数分布を検討した。すなわち、カラムには Diasolid ZT (0.3×50cm) を使用し、カラム温度 (290~340℃, 2℃/分)、キャリアーガス：N₂ (20ml/分) にて分析を行った。また、各ピークの同定は、標準物質 (TRYGLYCERIDE MIXC. LOT NO.3968, Applied Science Laboratories, Inc.) の保持時間との比較によって行った。

b. 脂肪酸の位置分布：TG の脂肪酸位置分布については、岩井らの方法¹⁴⁾ に使い検討を行った。すなわち、精製 TG 500mg に 0.5 M トリス・塩酸緩衝液 (pH 7.0) 5.0ml および 1 M 塩化カルシウム溶液 0.5ml を加えよく混合した後、これにリパーゼ溶液 (Rizopus: 田辺製薬, タリパーゼ; TG の 1, 3 位のエステル結合を選択的に切断, 1,000 IU/ml) 1.0ml を添加し、40℃ にて15分間作用 (180 回振撈/分) をさせた。反応終了後ジエチルエーテル 6.0ml にて、脂質成分を抽出し、以下 TLC にて分解生成物の分離を行った。

すなわち、ワコーゲル B (和光純薬) 60g に 0.4M ホウ酸溶液 130ml を加え調料した薄層プレート (厚さ 0.5 mm, 110℃・3 時間加熱) を用い、クロロホルム：アセトン (96:4 v/v) にて展開した。検出はヨウ素蒸気にて行い、各発色部分を分取し、これにクロロホルム：メタノール (2:1 v/v) を加え各成分を抽出した後、上述の方法にて脂肪酸メチルエステルを作成し、GLC にて分析した。

実験結果および考察

1. 一般的性状

脂質の一般的性状を Table 2 に示した。ハトムギ種実の脂質のケン化価は 180.2, ヨウ素価は 94.6 であることから、C₁₈ 系列の脂肪酸を主体とし、パルミチン酸を含む半乾性油に近い不乾性油であることを認めた。また、ケン化価と不ケン化物量 (4.1%) から TG および

Table 2 Properties and compositions of total lipids from Adley seeds

Saponification value	180.2
Iodine value	94.6
Unsaponifiable matters	4.1(%)
Neutral lipids	99.1(%)
Glycolipids	0.2(%)
Phospholipids	0.7(%)

その構成脂肪酸の平均分子量は各々894.1および285.4と推定された。

また、ケイ酸カラムにて全脂質を分画した結果、中性脂質、糖脂質およびリン脂質の比率は、各々99.1%、0.2%および0.7%であり、コメ^{9),10),15)}、アワ^{16),17)}と比較して中性脂質が高い組成比を示していた。

2. 脂肪酸組成

全脂質、中性脂質、糖脂質およびリン脂質の脂肪酸組成を Table 3 に示した。すなわち、ケン化価から予想されたようにオレイン酸、リノール酸などのC₁₈系列の脂肪酸が全脂肪酸の約85%以上を占めていたが、各画分によって組成比には差異が見られ、中性脂質では、多い順にオレイン酸、リノール酸、パルミチン酸であったのに対し、糖脂質およびリン脂質はリノール酸が最も多く、次いでオレイン酸、パルミチン酸の順であった。

Table 3 Fatty acid compositions of Adley seeds (mol %)

Fatty acids	Total lipids	Neutral lipids	Glycolipids	Phospholipids
C _{16:0}	15.2	15.2	15.4	16.0
C _{16:1}	Tr	Tr	0.9	0.3
C _{18:0}	2.0	2.1	2.0	0.9
C _{18:1}	48.6	48.3	22.4	38.4
C _{18:2}	33.5	33.6	56.6	43.3
C _{18:3}	0.4	0.5	2.7	1.1
C _{20:0}	Tr	Tr	Tr	Tr
C _{20:1}	0.2	0.2	Tr	Tr

3. 中性脂質および TG

中性脂質の構成成分について TLC にて検討したところ、炭化水素、ワックス、SE、TG、FFA、1, 3-DG、1, 2-DG、S および MG が検出され、TG が主成分であった。

次に、脂質の主成分である TG を単離し、その炭素数分布ならびにその脂肪酸の位置分布について検討した。GLCによる炭素数分布分析の結果は Table 4 に示したように、C₄₈、C₅₂、C₅₄ および C₅₆ の TG が検出され、C₅₂ および C₅₄ の TG で約95%を占めていた。ま

Table 4 Carbon atom compositions of triacylglycerols in Adley seeds

Carbon atoms	mol %
C ₄₈	3.8
C ₅₂	23.8
C ₅₄	66.9
C ₅₆	0.5

た、前述の脂肪酸組成から C₄₈、C₅₂、C₅₄ および C₅₆ の各 TG を構成する脂肪酸の炭素数は各々16-16-16、16-18-18、18-18-18および18-18-20と考えられた。

さらに、TG における脂肪酸の位置分布を知るため、岩井らの方法に従い、TG に1, 3位のエステル結合を選択的に切断するくものすかびリパーゼを作用させ、その分解生成物である2-MGと未分解TGの脂肪酸分析結果からTG各位の脂肪酸組成(Table 5)を求めた。すなわち、TGの2位ではオレイン酸とリノール酸が主要脂肪酸で、全脂肪酸の約90%を占め、パルミチン酸はわずか4.4%であった。一方、1, 3位ではパルミチン酸、オレイン酸およびリノール酸が主要脂肪酸であり、不飽和脂肪酸の割合は2位の約93%に比べ約77%と低い値を示した。また、本結果からTGを構成する全パルミチン酸および全リノール酸の各々約91%および約72%が1, 3位に、全オレイン酸の約44%が2位に存在することが推察された。

Table 5 Positional distribution of fatty acids of triacylglycerols from Adley seeds (mol %)

Fatty acids	TG	Position	
		1, 3	2
C _{16:0}	15.7	21.4	4.4
C _{16:1}	Tr	Tr	0.6
C _{18:0}	1.6	2.1	0.5
C _{18:1}	48.3	40.8	63.4
C _{18:2}	33.5	36.0	28.5
C _{18:3}	0.6	Tr	1.9
C _{20:0}	Tr	Tr	Tr
C _{20:1}	0.2	Tr	0.7

なお、今回1位および3位については、1, 3位としての脂肪酸組成を求めたが、両者の組成を明確にするためには、BROCKERHOFFらの方法¹⁸⁾にて検討することが必要と考えられる。

さらに、全脂肪酸を飽和脂肪酸(S)と不飽和脂肪酸(U)に大別し、Table 5の脂肪酸組成よりVANDELWALの方法¹⁹⁾にてTG組成を解析した。その結果、

Table 6 に示したようにハトムギ種実中の TG は全不飽和型約40%, 2 不飽和型約45%とこの2 者が主要分子種であり, 全飽和型および2 飽和型は各々約14%および約1 %を占めるに過ぎなかった。

Table 6 Triacylglycerol compositions of Adley seeds

Types	mol %
SSS	0.8
USU	2.9
USS	3.1
SUS	11.2
UUU	39.7
UUS	42.3

S: Saturated fatty acids

U: Unsaturated fatty acids

4. 糖脂質およびリン脂質

糖脂質は, Table 7 に示したよう5成分が検出された。すなわち, SG, ASG, MGDG および Cer が主成分であり, 他の穀類と同様ステリル糖脂質が全体の約50 %を占めていた。

Table 7 Glycolipid compositions of Adley seeds

Components	mol %
ASG	21.2
SG	28.3
Cer	18.4
DGDG	10.3
MGDG	21.8

リン脂質は, Table 8 に示したように9成分が検出され, 主要成分は他の穀類と同様に PC (約64%) であり, 他の成分は2 ~ 7 %程度であった。

Table 8 Phospholipid compositions of Adely seeds

Components	mol %
DPG	2.1
LPE	3.6
LPC	3.5
N-acyl PE	3.6
N-acyl PC	3.5
PA	6.1
PC	64.4
PE	5.8
PI	3.8

要 約

ハトムギ種実中の脂質の性状について検討を行い, 以下の知見を得た。

- (1) ハトムギ種実には脂質が約9.4% 含まれ, そのケン化価およびヨウ素価は各々180.2 および94.6を示し, C₁₈ 系列脂肪酸を主体とする半乾性油に近い不乾性油であった。
- (2) 中性脂質, 糖脂質, リン脂質の割合は, 各々99.1 %, 0.2%, 0.7%であり, オレイン酸, リノール酸およびパルミチン酸を主要構成脂肪酸とし, 特にオレイン酸は全脂肪酸の約50%を占めていた。
- (3) 主成分である TG の脂肪酸位置分布および TG 組成について検討したところ, 2位は1, 3位に比べ不飽和脂肪酸の割合が高く, また1, 3位には全パルミチン酸の約91%が局在していた。なお, TG は全不飽和型および2 不飽和型が主要成分であった。
- (4) 糖脂質は5成分が検出され, ステリル糖脂質およびグリセロ糖脂質が主要成分であった。リン脂質は9成分が検出され, そのうちホスファチジルコリンが約64 %を占めていた。

本研究に協力いただいた。紫竹真由美 (旧姓尾野藤) さんにお礼申しあげます。

文 献

- 1) 小原哲二郎: 雑穀 (その科学と利用), p.391~404, (樹村房, 東京), 1981
- 2) WILEY R.H. and WILKEN P.H.: *J. Org. Chem.*, **16**, 1536 (1951)
- 3) 佐藤孜郎・宮用義昭: ノートルダム清心女子大学家政学部時報, **22** (1972)
- 4) GRAY J.R.: *Phytochemistry*, **11**, 1192 (1972)
- 5) FOLCH J., LEES M. and SLONANE-STANLY G.A.: *J. Boil. Chem.*, **226**, 497 (1957)
- 6) 林 陽: 油化学, **28**, 124 (1979)
- 7) 日本油化学協会編: 基準油脂分析試験法 (1981)
- 8) 藤野安彦: 生物化学実験法9「脂質分析法入門」(学会出版センター, 東京) p.101 (1978)
- 9) 平山 修・松田英幸: 農化, **47**, 371 (1973)
- 10) FUJINO Y.: *Cereal Chem.*, **55**, 559 (1978)
- 11) DUBOIS M., GILLES K.A., HAMILTON J.K, REBENS P.A. and SMITH F.: *Anal. Chem.*, **28** 350 (1956)
- 12) SHIBUYA I., HONDA H. and MALUO B.: *Agric. Biol. Chem.*, **31**, 111 (1976)
- 13) STOFFEL W., CHE F. and AHRENS F.H.: *Anal. Chem.*, **31**, 307 (1959)
- 14) 岩井美枝子: 科工, **50**, 180 (1974)
- 15) 藤野安彦・野間康男: 栄養と食糧, **25**, 472 (1976)
- 16) 松本信二・鴨居郁三・小原哲二郎: 東京農大農学集報, **25**, 472 (1972)
- 17) 高野克己・松本信二・鴨居郁三・小原哲二郎: 東京農大農

学集報, 27, 141 (1982)

18 (1960)

18) BROGKERHOFF H.: *J. Lipids Research*, 6, 10 (1965)

(平成3年4月8日受理)

19) VANDELWAL, R.J.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 37,