Sterol Content Determination in Buckwheat

Takashi TANAKA, Yasuhisa HAYASHI and Suguru TAKATSUTO

Department of Chemistry, Joetsu University of Education
(1 Yamayashiki-machi, Joetsu-shi, Niigata 943-8512, JAPAN)

Edited by Y. Shimada, Osaka Mun. Tec. Res. Inst., and accepted October 30, 2000 (received for review August 2, 2000)

Abstract : Sterol content in tartary buckwheat (*Fagopyrum tataricum* Gaertner) achenes (n=3) and common buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) achenes (n=11) were examined by GC-MS. All cultivars were found to have essentially the same major sterol content (campesterol, stigmasterol, sitosterol and isofucosterol) and regional variation was small for either achene. Sitosterol was most abundant at 70%~80% of bulk sterols and other bulk sterols in the achenes were campesterol, stigmasterol and isofucosterol. Trace amount of sterols were present in each achene. Besides four major sterols, 13 sterols from an ester and 9 free sterols were detected in tartary buckwheat. 9 sterols from an ester and 11 free sterols were confirmed present in common buckwheat.

Bulk sterol content in both 'free' and 'bound' lipids of achenes, leaves and stems of plants was determined by GC. Sterol content of tartary buckwheat achene was 82.5 mg/100 g achene (average, n=3), while that of common buckwheat achene 100.2 mg/100 g achene (average, n=3). Sterol content of leaves was twice as much and that in stems, basically the same as in the achenes. Sterol content was found here for the first time to be high not only in 'free lipid', but 'bound lipid' as well of leaves and stems of buckwheat.

Key words : buckwheat, *Fagopyrum tataricum* Gaertner, *Fagopyrum esculentum* Moench, sterol, qualitative analysis, quantitative analysis

1 緒 言

ソバは伝統的な食品として人々から親しまれ、近年の健康食志向から需要が伸びている。また、水田転作や中山間地域振興策として作付面積も増加傾向にある (1)。現在栽培されているソバには普通種とダツタン種があり、前者は日本など世界各地で一般的に栽培され、後者は寒気に強い中国やシベリアなどの山岳地帯で多く栽培されている (2)。

ソバのステロール分析では、Horbowicz らにより普通種種子 (n=1) の胚と胚乳からカンペステロール、ステイグマステロール及びシトステロールが同定され、未同定主要成分 1 種の存在が報告されている (3)。しかし、ダツタン種ではステロールの研究は報告されていない。

一方、低温処理に敏感な変異体と野性型とを用いたシロイヌナズナ (*Arabidopsis thaliana*) の研究では、低温処理下における $^{14}\text{CO}_2$ のエステル型ステロール及び遊離型ステロールへの取り込みにおいて、エステル型ステロールでは変異体が、遊離型ステロールでは野性型が

$^{14}\text{CO}_2$ を多く取り込むという両者間の差異が報告されたが (4)、個々のステロール組成については差がないことが明らかにされている (5)。他方ソバでは、ダツタン種は普通種が栽培できないような高冷地で栽培されているが、両種間のステロール成分を比較した研究はいまだ見当たらない。長年に渡る栽培により獲得したであろう耐冷という性質との関連から、両種間のステロール成分に差があることも考えられる。そこで本報でもまず第一に、ダツタン種及び普通種の種実に含まれる主要及び微量ステロール成分を解明し、両種の比較を行う。

最近、シトステロールを中心とした少量の植物ステロールをジアシルグリセリンに加えて投与することにより、血中コレステロール値及び LDL 値が有意に低下することが後藤らにより報告された (6)。また Dutta ら及び著者らによりコムギ、ライムギ及びアワの分析において、ステロールは 'free lipid' と 'bound lipid' 中に存在することが報告された (7,8)。¹'Free lipid' とは有機溶媒に浸漬することで抽出される脂質であり、²'bound lipid' とはデンプンや組織に包含されるため、それらを塩酸で分解してはじめて抽出される脂質である (7)。普通種のソバ粉にはシトステロールが多量に含まれることが既に

報告されている (3)。これはソバの種実がシトステロールを多く含む植物ステロールの良い供給源となる可能性を示している。しかし、ソバ粉の分析では製粉の方法や果皮の分離の仕方、歩留りにより化学的組成は異なる (2)。また、その報告の分析対象は 'free lipid' のみであった。分析条件を揃えるためには果皮も含めた種実で分析を行い、さらに、種実中にはデンプン等の多糖類が多量に含まれることから、全ステロール量を知るには 'bound lipid' についても定量を行う必要がある。そこで第2の目的として両ソバ種実中の 'free lipid' と 'bound lipid' の不けん化脂質に含まれる主要ステロールの定量を行う。

ソバの葉と茎のステロール分析についてはこれまで報告がない。また、他の植物の葉と茎における過去の研究では 'free lipid' 中のステロールは調べられているが、'bound lipid' に含まれるステロールの研究は見あたらない。ソバの葉や茎の 'bound lipid' にどれだけの量の植物ステロールが含まれているかを調べることは興味深い。そこで第3の目的として、葉と茎からも両 'lipid' を抽出し、不けん化脂質中の主要ステロールの定量を行う。

2 実 験

2.1 植物材料

主要ステロール成分の組成分析に供したソバのダッタン種種実3種と普通種種実11種の産地と収穫年を **Table 1** に示す。微量ステロール成分の分析には、ダッタン種 T-1 と普通種 C-6 を用いた。種実の主要ステロール定量分析にはダッタン種 T-1, T-2, T-3 と普通種 C-4, C-10, C-11 を用いた。

葉、茎、種実の器官別主要ステロールの定量分析にはダッタン種 T-3 と普通種 C-10 の全草を用いた。これら全草は採取後、葉、茎、種実の各器官に分け、茎は粉碎し、各器官とも 100°C で 24 時間暗所に乾燥したものを分析に供するまで -15°C の冷凍庫内で保管した。

なお、品種については今後の研究が期待されるところでもあるが (2)、C-4, C-5 はキタワセであり、C-6, C-7, C-10, C-11 は信濃一号である。

2.2 主要成分分析用ステロール画分の調製

前報 (9) に準じて、ダッタン種種実 (T-1) 25.0 g からクロロホルム/メタノール抽出物を得、アルカリ加水分解して得た不けん化脂質をシリカゲルカラムによって精製してステロール画分 (10.5 mg) を得た。サンプル T-2 から同操作によりステロール画分 (15.0 mg) を得た。T-3 については定量分析用サンプルより組成を求めた。

普通種種実からも同操作によりステロール画分を得た。各々の量は C-1 (8.2 mg), C-2 (10.0 mg), C-3 (10.4 mg), C-4 (9.2 mg), C-5 (4.4 mg), C-6 (17.9 mg), C-7 (16.0 mg), C-8 (18.0 mg), C-9 (16.2 mg), C-10 (17.1 mg) 及び C-11 (3.3 mg) であった。

2.3 微量分析に用いたエステル型及び遊離型ステロール画分の調製

ダッタン種 (T-1) の種実 150 g から、前報 (10) と同じ操作により、エステル型ステロール画分のステロール (26.3 mg) 及び遊離型ステロール (38.1 mg) を調製した。また、同じく普通種 (C-6) 種実 150 g からエステル型ステロール画分のステロール (49.5 mg) 及び遊離型ステロール (73.8 mg) を得た。

上記の各ステロールの一部は HPLC によりさらに分画した。HPLC の条件は、装置: LC-6A (島津製作所), カラム: Senshu Pak. ODS-4150-N (センシュー科学), カラムサイズ: 150 mm × 10 mm i.d., カラム温度: 40°C, 移動相: MeOH, 流量: 2 mL/min, 検出器: UV (205 nm), サンプル濃度: 1 mg/mL (MeOH) であった。また、フラクション A: 10.8~15.4 min, フラクション B: 15.4~16.3 min, フラクション C: 16.3~17.1 min, フラクション D: 17.1~19.0 min, フラクション E: 19.0~22.0 min で分画した。各画分はダッタン種エステル型 (A: 0.1 mg, B: 0.5 mg, C: 0.3 mg, D: 4.0 mg, E: 0.2 mg), 遊離型 (A: 0.1 mg, B: 0.3 mg, C: 0.7 mg, D: 5.8 mg, E: 0.2 mg), 普通種エステル型 (A: 0.3 mg, B: 0.3 mg, C: 1.3 mg, D: 5.9 mg, E: 1.9 mg), 遊離型 (A: 0.2 mg, B: 0.2 mg, C: 1.1 mg, D: 4.2 mg, E: 0.5 mg) であった。

2.4 GC-MS 分析

各画分はトリメチルシリル化後、前報 (10) と同条件下で GC-MS 分析を行った。各ステロール成分は標品 (10) との直接比較によって同定された。

2.5 GC 分析

定量分析の内部標準物質には本研究では検出されなかったコレステロールを使用した。前報 (8) と同じ操作で試料を調製し、前報 (8) と同条件下で GC 分析及びデータ処理を行った。各ステロールの含量は標品との比較により内部標準法によって求めた。

3 結果及び考察

3.1 種実に含まれる主要ステロール

ダッタン種 (n=3) 及び普通種 (n=11) の種実から抽出した 'free lipid' をアルカリ加水分解して得た不けん化脂質に含まれる主要ステロールの組成を **Table 1** に示す。組成は TIC のピーク面積より求めた。本報の GC 分析条件下ではイソフコステロールとシトスタノールの分離は困難であったが、**Table 1** 及び次の 3.3 と 3.4 の **Table 3** と 4 のイソフコステロールとシトスタノールには他方が少量混入しているケースがあることが GC-MS より判明した。両者のおよその混合比は前報 (11) に準じて算出した。

ダッタン種種実の主要ステロールとして、カンベステロール (9.5~11.2%, 平均 10.6%), ステイグマステロール (1.0~1.4%, 平均 1.2%), シトステロール (76.2

Table 1 Major Sterol Composition of Unsaponifiable Lipid Obtained from 'Free Lipid' of the Achenes of Tartary Buckwheat (*Fagopyrum tataricum* Gaertner) and Common Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench).

Sample	Harvested site	Harvested year	Composition(%)			
			Campesterol	Stigmasterol	Sitosterol	Isofucosterol
Tartary buckwheat						
T-1	Yunnan A(China)	1998	11.0	1.0	76.2	11.8*
T-2	Yunnan B(China)	1998	9.5	1.4	80.8	8.3**
T-3	Komagane, Nagano(Japan)	1999	11.2	1.3	76.4	11.1
Average			10.6	1.2	77.8	10.4
Common buckwheat						
C-1	Inner Mongolia A(China)	1998	9.8	1.8	76.1	12.3
C-2	Inner Mongolia B(China)	1998	8.7	1.1	81.0	9.2*
C-3	Yunnan (China)	1998	12.1	3.0	73.2	11.7*
C-4	Asahikawa, Hokkaido(Japan) ^{a)}	1998	11.9	3.6	73.9	10.6*
C-5	Hokuryu, Hokkaido(Japan) ^{a)}	1998	11.3	3.5	76.8	8.4*
C-6	Nagano, Nagano(Japan) ^{b)}	1998	10.1	2.3	75.1	12.5
C-7	Miyada, Nagano(Japan) ^{b)}	1998	10.4	1.8	75.2	12.6*
C-8	Washington(The United States)	1998	8.5	1.5	81.1	8.9
C-9	Australia	1998	8.9	1.7	79.7	9.7
C-10	Motiduki, Nagano(Japan) ^{b)}	1999	13.9	3.8	71.4	10.9*
C-11	Komagane, Nagano(Japan) ^{b)}	1999	12.6	5.4	71.4	10.6*
Average			10.7	2.7	75.9	10.7

Isfucosterols with one and two asterisks were contaminated with less than *ca.* 5% and *ca.* 15% of sitostanol, respectively.

^{a)} cv. Kitawase.

^{b)} cv. Sinano No.1.

～80.8%, 平均 77.8%), イソフコステロール (8.3～11.8%, 平均 10.4%) が同定された。産地による組成のばらつきは小さかった。一方、普通種種実ではカンペステロール (8.5～13.9%, 平均 10.7%), ステリグマステロール (1.1～5.4%, 平均 2.7%), シトステロール (71.4～81.1%, 平均 75.9%), イソフコステロール (8.4～12.6%, 平均 10.7%) が同定された。未同定と報告されていた主要成分 (3) はイソフコステロールであることが本研究により判明した。普通種種実も産地による組成のばらつきは小さく、両種はよく似た組成であった。以上のことから、栽培環境や耐冷という性質が両種種実の主要ステロール組成に与える影響は小さいと言える。

3.2 種実に含まれる微量ステロール

主要ステロール組成ではダツタン種と普通種の種実間に大きな差異は見られなかった。そこで、微量ステロールの分析では、両種実中のエステル型及び遊離型ステロールに着目した。前報 (10) に準じて種実から抽出した 'free lipid' に含まれる両型ステロールを調製し、さらに、逆相カラムを用いる HPLC で分画した後、GC-MS による微量成分の同定を行った。結果を **Table 2** に示す。組成は TIC の各ピーク面積と各画分の重量から算出した。

ダツタン種種実のエステル型からは Δ^5 -ステロール [コレステロール, 24-メチレンコレステロール, カンペステロール, ステリグマステロール, 24-エチルコレスタ-5,25-ジエン-3 β -オール, フコステロール, シトステロール, イソフコステロール, 24-エチルデスモステロール], C-5 飽和ステロール [24-メチル-5 α -コレスト-24(28)-エン-3 β -オール, カンペスタノール, シトスタノール], Δ^7 -ステロール [ラソステロール, エピステロール, 24-メチルラソステロール, 24-エチルラソステロール, アベナステロール] の 17 種が同定された。一方、遊離型ではエステル型と比較してブラシカステロールが新たに同定されたものの、24-メチル-5 α -コレスト-24(28)-エン-3 β -オール, カンペスタノール, ラソステロール, 24-メチルラソステロール及び 24-エチルラソステロールは検出されず、全 13 種であった。

普通種種実のエステル型からはダツタン種エステル型の 17 種と比べて、24-メチル-5 α -コレスト-24(28)-エン-3 β -オール, カンペスタノール, ラソステロール及び 24-エチルラソステロールが検出されず、全 13 種であった。遊離型は普通種エステル型の他にブラシカステロールとラソステロールが同定され、全 15 種であった。

Table 1 に示した主要成分のうち、カンペステロール, シトステロール及びイソフコステロールは両種のエステ

Table 2 Sterol Composition of Unsaponifiable Lipid Obtained from 'Free Lipid' of the Achenes of Tartary Buckwheat (*Fagopyrum tataricum* Gaertner) and Common Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench).

Sterol (as TMS ether)	HPLC fraction	RRT ^{c)}	Composition(%)			
			Tartary buckwheat ^{a)}		Common buckwheat ^{b)}	
			Esterified sterol	Free sterol	Esterified sterol	Free sterol
Cholesterol	A	1.000	trace ^{e)}	0.1	0.1	0.1
Brassicasterol	A	1.060	— ^{f)}	trace ^{e)}	— ^{f)}	trace ^{e)}
Unknown 1 ^{d)}	A	1.069	trace ^{e)}	trace ^{e)}	— ^{f)}	trace ^{e)}
Lathosterol	A	1.078	trace ^{e)}	— ^{f)}	— ^{f)}	trace ^{e)}
24-Methylenecholesterol	A	1.138	0.5	0.3	1.5	0.3
Unknown 2 ^{d)}	A	1.147	trace ^{e)}	— ^{f)}	trace ^{e)}	— ^{f)}
Campesterol	B,C*	1.155	5.7	12.0	7.4	10.9
24-Methyl-5 α -cholest-24(28)-en-3 β -ol	A	1.157	trace ^{e)}	— ^{f)}	— ^{f)}	— ^{f)}
Campestanol	D	1.172	2.4	— ^{f)}	— ^{f)}	— ^{f)}
Stigmasterol	B*,C	1.200	0.2	2.2	0.4	5.0
Episterol	A	1.224	0.1	trace ^{e)}	0.2	0.1
24-Methylthathosterol	B*,C	1.242	trace ^{e)}	— ^{f)}	trace ^{e)}	0.1
Unknown 3 ^{d)}	B	1.262	— ^{f)}	— ^{f)}	0.1	— ^{f)}
24-Ethylcholesta-5,25-dien-3 β -ol	A	1.263	0.2	0.2	1.0	0.4
Fucosterol	A*,B	1.289	trace ^{e)}	0.5	1.5	0.6
Sitosterol	D*,E	1.294	80.1	80.3	76.7	71.0
Isofucosterol	A,B*,C	1.315	7.0	3.3	4.9	9.2
Sitostanol	E	1.317	3.3	1.0	5.1	2.0
Unknown 4 ^{d)}	A	1.351	trace ^{e)}	— ^{f)}	0.3	— ^{f)}
24-Ethylidestmosterol	B	1.354	0.1	trace ^{e)}	0.2	0.2
Unknown 5 ^{d)}	A	1.365	trace ^{e)}	— ^{f)}	— ^{f)}	— ^{f)}
24-Ethylthathosterol	D	1.384	trace ^{e)}	— ^{f)}	— ^{f)}	— ^{f)}
Unknown 6 ^{d)}	B	1.386	— ^{f)}	— ^{f)}	0.2	— ^{f)}
Avenasterol	B	1.406	0.4	0.1	0.4	0.1

^{a)} Sample T-1.

^{b)} Sample C-6.

^{c)} Relative retention time (RRT) to the cholesterol TMS ether (10.349 min).

^{d)} The structure was not determined because of the lack of an authentic sample.

^{e)} Trace ; less than 0.1%.

^{f)} — ; not detected.

* Major fraction.

ル型と遊離型でやはり主要成分であった。イソフコステロールは組成上ダッタン種でエステル型に2倍多いが、普通種では遊離型に2倍多かった。スティグマステロールは両種のエステル型で1%に満たなく、主に遊離型として存在していた。両種を比較した場合、各成分ごとに多少の差は見られるものの大きな違いは無く、主要ステロールの場合と同じく微量ステロールにおいても両者は似た組成であった。

3.3 種実に含まれる主要ステロールの定量

定量分析の予備実験として、抽出効率について調べた。各分析試料を一日クロロホルム/メタノール混合溶媒に浸漬し抽出物を得た。さらに残渣を同量の混合溶媒に一日浸漬して抽出物を得た。この操作で得た各'free lipid'と'bound lipid'の不けん化脂質中の主要ステロールを定量した。その結果、2日間抽出したステロールの合計

に対する一日目に抽出されたステロールの割合は、'free lipid'では、種実96.5%、葉94.9%、茎96.5%、'bound lipid'では、種実99.8%、葉98.4%、茎98.7%であり、一日の浸漬でステロールは良く抽出されていた。そこで、本報では両'lipid'の抽出時間を1日とした。

種実の両'lipid'から得た不けん化脂質を分析した結果をTable 3に示す。ダッタン種種実(n=3)100gあたりの主要成分の平均含量(mg)は('free lipid', 'bound lipid')で、カンベステロール(8.1, 0.4)、スティグマステロール(1.5, 0.2)、シトステロール(58.9, 5.4)、イソフコステロール(7.8, 0.2)であり、合計(76.3, 6.2)、'free lipid'/'bound lipid'=12.3であった。

普通種種実(n=3)もダッタン種と同じく示すと、カンベステロール(8.9, 1.5)、スティグマステロール(2.8, 2.2)、シトステロール(64.2, 12.7)、イソフコステロー

Table 3 Sterol Content in Unsaponifiable Lipids Obtained from 'Free Lipid' and 'Bound Lipid' of the Achenes of Tartary Buckwheat (*Fagopyrum tataricum* Gaertner) and Common Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench).

		Sterol Content (mg/100g Achene)(S.D. ^{a)})							
		Free lipid				Bound lipid			
Tartary buckwheat		Campesterol	Stigmasterol	Sitosterol	Isfucosterol	Campesterol	Stigmasterol	Sitosterol	Isfucosterol
T-1		7.3 (0.2)	1.2 (0.1)	51.3 (1.0)	6.5* (1.5)	0.2 (0.004)	0.1 (0.005)	3.3 (0.04)	0.1** (0.01)
T-2		7.7 (0.1)	2.1 (0.1)	62.0 (1.2)	7.8** (0.5)	0.7 (0.03)	0.2 (0.02)	7.5 (0.6)	0.5 (0.06)
T-3		9.3 (0.3)	1.1 (0.2)	63.4 (2.5)	9.2 (0.5)	0.4 (0.01)	0.2 (0.008)	5.3 (0.2)	0.1 (0.01)
Average		8.1	1.5	58.9	7.8	0.4	0.2	5.4	0.2
Common buckwheat									
C-4		7.5 (0.3)	2.2 (0.04)	54.2 (1.4)	5.7* (0.2)	1.2 (0.06)	1.9 (0.07)	9.9 (0.4)	0.5 (0.06)
C-10		10.0 (0.4)	3.2 (0.01)	74.1 (3.0)	9.3* (0.7)	1.1 (0.05)	1.4 (0.03)	10.2 (0.2)	0.4** (0.02)
C-11		9.2 (0.4)	3.1 (0.07)	64.3 (3.3)	6.8* (0.3)	2.3 (0.07)	3.3 (0.04)	18.0 (0.4)	0.8 (0.10)
Average		8.9	2.8	64.2	7.3	1.5	2.2	12.7	0.6

Isfucosterols with one and two asterisks were contaminated with less than *ca.* 5% and *ca.* 15% of sitostanol, respectively.

^{a)} n=6.

ル (7.3, 0.6) であり, 合計 (83.2, 17.0), 'free lipid'/'bound lipid'=4.9 であった。

両種間のステロール含量を比較すると, 'free lipid' では普通種の方が若干多いが, 'bound lipid' ではその差がより顕著であり, 普通種の方が約3倍多くステロールを含有していた。普通種ソバ粉 (n=1) の 'free lipid' について, カンペステロールとシトステロールの含量 (各々 9.7 mg, 75.3 mg/100 g meal) が報告されている (3)。本研究の種実の値はこれらより1割程度少なかった。

3.4 葉及び茎に含まれる主要ステロールの定量

ソバの葉及び茎の 'free lipid' と 'bound lipid' から得た不けん化脂質を分析した結果を **Table 4** に示す。ダツタン種の葉では種実と同じくシトステロールが最も多く,

サンプル 100 g あたりの含量 (mg) は ('free lipid', 'bound lipid') で (64.7, 74.9) であった。また, 少量のコレステロールも検出され, 主要成分の合計は (91.9, 92.2) であり, 種実 (**Table 3**, T-3) の (1.1, 15 倍, 総ステロールでは 2.1 倍) 多く含有していた。種実と異なり, 葉は両 'lipid' にほぼ同量のステロールを含み, 種実の 'free lipid'/'bound lipid'=13.8 に対して, 葉では 'free lipid'/'bound lipid'=1.0 であった。茎でもシトステロール (29.8, 19.6) が最も多く, 主要成分は合計して (51.3, 27.3) となり, 種実 (**Table 3**, T-3) の (0.62, 4.6 倍, 総ステロールでは 0.88 倍) で, 'free lipid'/'bound lipid'=1.9 であった。

普通種においても葉にシトステロール (76.8, 47.5)

Table 4 Sterol Content in Unsaponifiable Lipids Obtained from 'Free Lipid' and 'Bound Lipid' of the Leaves and Stems of Tartary Buckwheat (*Fagopyrum tataricum* Gaertner) and Common Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench).

		Sterol Content (mg/100g Sample) (S.D. ^{c)})						
Tartary buckwheat ^{a)}		Cholesterol	24-Methylencholesterol	Campesterol	Stigmasterol	Sitosterol	Isfucosterol	Sitostanol
Leaf	Free	2.8 (0.1)	— ^{d)}	8.6 (0.3)	12.8 (0.4)	64.7 (3.7)	3.0 (0.3)	— ^{d)}
	Bound	0.8 (0.02)	— ^{d)}	7.1 (0.2)	8.2 (0.2)	74.9 (2.3)	— ^{d)}	1.2 (0.09)
Stem	Free	— ^{d)}	— ^{d)}	5.6 (0.1)	13.7 (0.4)	29.8 (0.8)	— ^{d)}	2.2** (0.1)
	Bound	— ^{d)}	— ^{d)}	2.8 (0.04)	4.4 (0.05)	19.6 (0.3)	— ^{d)}	0.5 (0.03)
Common buckwheat ^{b)}								
Leaf	Free	— ^{d)}	16.2 (0.5)	9.5 (0.6)	23.5 (0.4)	76.8 (3.2)	11.6 (0.9)	— ^{d)}
	Bound	— ^{d)}	— ^{d)}	5.6 (0.08)	7.8 (0.1)	47.5 (1.2)	1.7* (0.2)	—
Stem	Free	— ^{d)}	— ^{d)}	6.7 (0.4)	12.8 (0.9)	52.9 (3.7)	2.3* (0.1)	—
	Bound	— ^{d)}	— ^{d)}	1.8 (0.07)	2.6 (0.1)	17.5 (1.1)	— ^{d)}	0.4 (0.04)

Isfucosterols with one asterisk was contaminated with sitostanol (*ca.* 20%).

Sitostanol with two asterisks was contaminated with isfucosterol (*ca.* 40%).

^{a)} Sample T-3.

^{b)} Sample C-10.

^{c)} n=6.

^{d)} — ; Not detected.

が最も多く存在した。‘Free lipid’からは種実中では微量成分であった24-メチレンコレステロール (16.2 mg) がカンペステロール (9.5 mg) よりも多く検出されるとい興味深い値が得られた。普通種の葉では24-メチレンコレステロールからカンペステロールへの変換反応がダッタン種の葉での変換よりも遅いものと考えられる。主要成分の合計は (137.6, 62.6) と種実 (Table 3, C-10) の (1.4, 4.8 倍, 総ステロールでは1.8 倍) 多く含有していた。種実の ‘free lipid’/‘bound lipid’=7.4 に対して葉では ‘free lipid’/‘bound lipid’=2.2 であった。茎でもシトステロール (52.9, 17.5) が最も多く, 主要成分は合計して (74.7, 22.3) となり, 種実 (Table 3, C-10) の (0.77, 1.7 倍, 総ステロールでは0.88 倍) で, ‘free lipid’/‘bound lipid’=3.3 であった。

両種種実のステロール含量は, ‘bound lipid’でのみ普通種の方に若干多く含まれていたが, ほとんど差がなかった。植物は発芽後種子よりも先に茎葉部が形成されることから, 種実よりも茎葉部にステロールの差異が顕著に現われることが期待される。サンプル 100 g 中の総ステロール量の比較では, 葉と茎ともに両種間で大きな差は見られなかったが, ‘free lipid’と ‘bound lipid’に分けてみると両者に差異が見られた。すなわち, 葉の ‘free lipid’では普通種の方が 137.6 mg と 1.5 倍多いが, ‘bound lipid’では逆にダッタン種の方が 92.2 mg と 1.5 倍多い。茎の ‘free lipid’では普通種の方が 74.7 mg と 1.5 倍多いが, ‘bound lipid’では差がなかった。さらに, サンプル 100 g 当たりの個々のステロール含量を見ると, 葉の ‘free lipid’中のスティグマステロールでは普通種が 23.5 mg とダッタン種に比べて約 2 倍多く含み, 葉の ‘bound lipid’中のシトステロールではダッタン種が 74.9 mg と普通種に比べて 1.6 倍多く含む。また茎の場合, 普通種 ‘free lipid’中のシトステロールは 52.9 mg とダッタン種に比べて 1.8 倍多く含まれる。これらの差異が, 栽培環境や耐冷という性質にどのように関係しているかの解明は今後の課題である。

他の植物の葉や茎の ‘bound lipid’中のステロールの分析例は無く比較はできないが, ステロールはソバの葉や

茎の ‘free lipid’中のみならず, ‘bound lipid’中にも多量に含まれていることが本研究により初めて解明された。上記の結果から, 少なくともソバでは種実に比べて葉のステロールは豊富であると言える。ソバの葉や茎は, 脱穀後廃棄されるのが一般的である。しかし, これらにはシトステロールを中心にした植物ステロールが豊富に含まれており, 農作物の有効利用の観点からソバの茎葉部は植物ステロールの良い供給源と考えられる。

謝 辞

ソバ種実の提供と助言を頂きました日穀製粉株式会社の山崎利喜男氏と前島正長氏に厚くお礼申し上げます。

References

1. Nippon Soba Kyokai (1999) Soba Kankei Shiryou, pp.1-7.
2. Obara, T. (1981) Zakkoku, Jusunbou, pp.410-420.
3. Horbowicz, M. & Obendorf, R.L. (1992) *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 745-750.
4. Hugly, S., McCourt, P., Browse, J., Patterson, G.W. & Somerville, C. (1990) *Plant Physiol.*, **93**, 1053-1062.
5. Patterson, G.W., Hugly, S. & Harrison, D. (1993) *Phytochemistry*, **33**, 1381-1383.
6. Goto, N., Mori, H., Katsuragi, Y., Toi, T., Yasukawa, T. & Shimazaki, H. (1999) *J. Jpn Oil Chem. Soc. (J. Oleo Sci.)* (in Japanese), **48**, 235-240.
7. Dutta, P.C. & Appelqvist, L. (1996) *J. Sci. Food Agric.*, **71**, 383-391.
8. Abe, B., Itokawa, E. & Takatsuto, S. (1999) *Nippon Nougakagaku Kaishi* (in Japanese), **73**, 419-421.
9. Abe, B. & Takatsuto, S. (1999) *J. Jpn Oil Chem. Soc. (J. Oleo Sci.)* (in Japanese), **48**, 41-44.
10. Narumi, Y. & Takatsuto, S. (1999) *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **63**, 1800-1802.
11. Takatsuto, S., Itokawa, E., Abe, B. & Narumi, Y. (2000) *J. Jpn Oil Chem. Soc. (J. Oleo Sci.)* (in Japanese), **49**, 727-730.