報 文

国産米ぬか油の脂肪酸について

田中章夫*・田辺恵三*・加藤秋男*・林 典子**・滝沢紀子**

* 工業技術院化学技術研究所 (茨城県筑波郡谷田部町東 1-1)

** 元北里大学学生 (神奈川県相模原市北里 1-15-1)

Fatty Acids in Japanese Rice Bran Oils

Akio TANAKA*, Keizō TANABE*, Akio KATŌ*, Noriko HAYASHI**
and Noriko TAKIZAWA*** National Chemical Laboratory for Industry (1-1, Higashi,
Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki-ken)** Kitasato University (1-15-1, Kitasato, Sagami-hara-shi,
Kanagawa-ken)

The fatty acid composition of fourteen Japanese rice bran oils were determined. Gas liquid chromatography using ethylene glycol succinate analyzed eleven fatty acids, mainly palmitic (17~18%), oleic (34~42%), and linoleic (35~42%) acids. The ethylene glycol succinate column was useful to separate linolenic (1.43~1.77%) and icosenic (0.41~0.52%) acids.

Fatty acid composition of extracted oils from endosperms, germs and bran of a rice were also investigated. The rice was variety, "Kiyonishiki" which was harvested in Japan. The germs showed the highest oil content (25.98%) than bran (20.27%) and endosperms (0.61%). Linoleic acid content of germ oil was the highest value (42%) than those of the another oils.

1 緒 言

米ぬか油は我が国における主要植物油であり、昭和55年には10.2万t生産され、国産の米ぬかの溶剤抽出法により生産されている。米ぬか油の成分に関する多数の研究が発表されている。金子及び土屋のオリザノールの発見¹⁾、米ぬか油中のオリザノール含有量^{2),3)}、スクワレン⁴⁾及びステロール⁵⁾等が報告された。

脂肪酸については、筆者らは日本化学会第37春季年会⁶⁾で、国産の米ぬか油14種の脂肪酸組成を明らかにし、さらに国産⁷⁾、アメリカ⁸⁾、フィリピン⁹⁾、インド¹⁰⁾及びマダガスカル産¹¹⁾の米ぬか油について発表されている。今回、国産の米ぬか油14種の脂肪酸組成並びに米のはい乳及びはい芽からの油脂成分の脂肪酸組成について報告する。

2 実 験

2.1 米ぬかの抽出

北海道、東北及び関東産の14種の米から得られた米ぬかを試料に用い、水分は試料5gを105±1°C、3h加熱して定量し、油分は試料10gを石油エーテル(130ml)、6h抽出後、常法により溶剤の留去及び減圧乾燥

を行い定量した。この抽出物は遊離脂肪酸及びろうを含む。

2.2 米から米ぬか、米はい芽及びはい乳の分別及び抽出

きよにしき(昭和55年、山形県産)のはい芽米製造工程で得られた米ぬか及びはい芽米を東京油脂工業(株)より提供された。この米ぬか及びはい芽米より分別したはい芽及びはい乳について、それぞれ2.1の方法により水分及び油分を定量した。

2.3 ガスクロマトグラフィー

米ぬか、はい芽及びはい乳の抽出油を常法によりけん化後脂肪酸を分取した。この脂肪酸に1%硫酸-メタノール溶液を加え、常法により脂肪酸メチルエステルを調製し、GLC分析に供した。

また、山形県産さわのはなの米ぬか抽出油の脂肪酸メチルエステルに酸化白金を触媒として水素添加を行い、生成物をGLC分析の試料に用いた。

GLCの条件を次に示す。装置：島津GC-4C型、カラム：15% EGS, 担体：クロモソルブPAW 80~100 mesh, 3mm×2m, カラム温度：185°C, キャリヤガス：He, 同流速 60 ml/min。

カラムの比較のため、20% DEGSカラムも使用した。

2.4 GC-MS

山形県産さわのはなの米ぬか抽出油のイコセン酸メチルの GC-MS 分析を行った。

装置：島津 LKB 9000 型質量分析装置，イオン化電圧，70 eV，カラム：15% EGS，2 mm×2 m ガラス，カラム温度，180℃，キャリアガス：He，同流速 30 ml/min。

3 結果及び考察

3.1 米ぬか油 14 種の主要脂肪酸

試料に用いた米ぬかの水分及び油分を **Table-1** に示す。水分 10.03~12.15%，油分 12.22~22.52% であった。油分は特に小さい北海道産のそらちを除き，17.41~22.52% となり米国産⁹⁾，フィリピン産⁹⁾及びマダガスカル産¹¹⁾の米ぬかの油分に類似している。一方，インド産の米ぬかは品種 (IR-22) により高油分 (24.4%) を認めた¹²⁾。

Table-1 Moisture and oil content in rice brans.

Source	Rice variety	Moisture content (%)	Oil content* (%)
Hokkaido	Houriu	12.03	17.61
	Yunami	11.59	18.53
	Teiiku 84	11.85	17.74
	Matsumae	11.39	18.19
	Yukara	10.65	19.78
	Ishikari	11.97	17.41
	Sorachi	11.30	12.22
Akita	Kiyonishiki (1)	10.39	22.45
Miyagi	Sasanishiki (1)	12.15	20.20
Yamagata	Sasanishiki (2)	11.97	20.25
	Sasanishiki (3)	11.61	22.12
	Kiyonishiki (2)	11.85	21.78
Chiba	Sawanohana	11.86	21.32
	Todorokiwase	10.03	22.52
Mean values		11.47	19.44

*: Dry basis.

国産米の米ぬかの抽出油の主要脂肪酸は，**Table-2** に示すようにパルミチン酸 (16.85~18.31%)，オレイン酸 (34.31~42.26%) 及びリノール酸 (35.41~41.68%) である。また，少量成分はステアリン酸 (1.21~1.99%) 及びリノレン酸 (1.43~1.77%) である。パルミチン酸含有量はマダガスカル産¹¹⁾の米ぬか油に類似しているが，フィリピン産のものは日本産に近いパルミチン酸含有量のものもあるが，品種によりパルミチン酸が 25~44% も含まれている⁹⁾。また，インド産¹⁰⁾はパルミチン酸 27.6% もあり，日本産と比較して 7% も多い。オレイン酸の含有量はマダガスカル産¹¹⁾及びフィリピン産⁹⁾のなかで，低オレイン酸量のものに類似している。

Table-2 Major fatty acids in Japanese rice bran oils.

Variety	Fatty acid composition, (wt%)				
	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
Houriu	18.23	1.88	34.31	41.68	1.77
Yunami	17.39	1.48	38.77	38.50	1.74
Teiiku 84	18.23	1.46	40.28	36.09	1.58
Matsumae	18.28	1.33	37.90	39.17	1.62
Yukara	17.49	1.61	37.81	39.85	1.65
Ishikari	18.31	1.48	40.42	36.18	1.53
Sorachi	18.05	1.55	39.91	36.96	1.52
Kiyonishiki (1)	17.61	1.32	39.51	38.16	1.53
Sasanishiki (1)	17.56	1.26	39.14	38.50	1.53
Sasanishiki (2)	17.66	1.31	39.64	37.81	1.55
Sasanishiki (3)	17.87	1.44	38.32	38.36	1.51
Kiyonishiki (2)	17.84	1.21	40.40	36.82	1.53
Sawanohana	17.07	1.23	40.97	37.35	1.59
Todorokiwase	16.85	1.99	42.26	35.41	1.43
Mean values	17.55	1.47	39.26	37.92	1.58

しかし，品種により日本産より 2~6% 多いものもある。日本産の米ぬか油中のオレイン酸含有量は産地による相違は若干認められるが，品種による変動の方が大きく約 8% 認められた。

リノール酸はオレイン酸と共に，米ぬか油の重要な脂肪酸成分である。その含有量は品種により異なり，約 6% の差を認めた。リノール酸とオレイン酸の含有量の合計は 14 種の米ぬか油について，76~78% の範囲に入り，両者の生体合成の経路に関連が認められる。フィリピン産の場合⁹⁾ はリノール酸とオレイン酸の含有量の合計が 50~79% を示し，リノール酸含有量が 20% 以下の品種のものがあつた。日本の米ぬか油とは非常に相違している。また，マダガスカル産の場合¹¹⁾，リノール酸とオレイン酸の含有量の合計は 75~79% で，日本産の米ぬか油に類似している。しかし，リノール酸含有量は日本産の最低量の 35.4% 以下のものが多く，最低量は 29.0% である。

リノレン酸は少量成分である。しかし，食用油脂の品質保全の上で問題となる脂肪酸である。米ぬか油はリノレン酸含有量が少なく，良質の食用油とされている。ところが，DEGS カラムを用いる常法の GLC 分析法では，リノレン酸メチルとイコセン酸メチルがほとんど同じ保持時間を示し，同一ピークとなるため定量ができなかった⁹⁾。筆者らは山形県産さわのはなの米ぬか抽出油の脂肪酸メチルエステルの水素添加前後の試料について EGS カラムを用いて GLC 分析を行い，リノレン酸メチル及びイコセン酸メチルが定量できることを明らかにした (**Fig.-1**)。さらに，GC-MS 分析によりイコセン酸メチルの同定を行った。そこで EGS カラムを用いて 14 種の米ぬか油脂肪酸のリノレン酸及びイコセン酸を

Fig.-1 Gas liquid chromatograms of methyl esters of fatty acids from a rice bran oil on 15% EGS stationary phase.

定量した。リノレン酸の含有量 (1.43~1.77%) はインド産 (0.2%)¹⁰⁾ 及びマダガスカル産 (1.0~1.8%)¹¹⁾ と比較して、日本産米ぬか油は後者に近く、産地よりも品種によることが考えられる。

3-2 米ぬか油 14 種の微量脂肪酸

米ぬか油 14 種の微量脂肪酸組成はいずれも 1% 以下である (Table-3)。ミリスチン酸 (0.19~0.33%), ヘキサデセン酸 (0.16~0.26%), アラキン酸 (0.47~0.68%), イコセン酸 (0.41~0.52%), ペヘン酸 (0.16~1.4%) 及びリグノセリン酸 (0.07~0.62%)。これらの

Table-3 Minor fatty acids in Japanese rice bran oils.

Variety	Fatty acid composition. (wt %)					
	14:0	16:1	20:0	20:1	22:0	24:0
Houriu	0.27	0.23	0.62	0.41	0.20	0.40
Yunami	0.23	0.16	0.57	0.47	0.19	0.18
Teiiku 84	0.22	0.21	0.61	0.52	0.19	0.33
Matsumae	0.21	0.18	0.47	0.45	0.22	0.20
Yukara	0.19	0.17	0.54	0.45	0.16	0.37
Ishikari	0.23	0.20	0.62	0.51	0.29	0.35
Sorachi	0.23	0.18	0.64	0.47	0.20	0.30
Kiyonishiki (1)	0.24	0.19	0.52	0.51	0.20	0.30
Sasanishiki (1)	0.26	0.20	0.47	0.45	0.35	0.31
Sasanishiki (2)	0.22	0.21	0.50	0.43	1.40	0.41
Sasanishiki (3)	0.21	0.21	0.49	0.45	0.57	0.62
Kiyonishiki (2)	0.21	0.21	0.49	0.48	1.40	0.41
Sawanohana	0.21	0.21	0.51	0.49	0.22	0.15
Todorokiwase	0.33	0.26	0.68	0.44	0.28	0.07
Mean values	0.23	0.20	0.55	0.47	0.42	0.31

Table-4 Fatty acids in endosperms, germs and bran of a rice*.

Source	Rice		
	Endosperm	Germ	Bran
Amount (%)**	88.31	4.65	7.04
Moisture content (%)	13.21	9.02	10.50
Oil content (%)**	0.61	25.98	20.27
Fatty acid composition wt %			
Myristic	0.62	0.37	0.77
Palmitic	19.86	19.88	17.95
Hexadecenoic	0.46	0.33	0.59
Stearic	1.68	1.99	1.17
Oleic	38.48	32.86	40.91
Linoleic	36.43	42.03	36.19
Linolenic	0.64	0.72	0.53
Arachidic	0.98	0.91	0.99
Icosenoic	0.85	0.81	0.90

* : Variety, Kiyonishiki (Yamagata, Japan).

** : Dry basis.

微量成分は産地より品種による変動が認められた。アラキン酸とイコセン酸の含有量は近似し、両者の合計は 1.02% (平均値) を示し、インド産¹⁰⁾ (1.1%) に類似するが、マダガスカル産¹¹⁾ (0.4~0.6%) とは異なる。

3-3 米のはい乳、はい芽及び表皮 (ぬか) の脂肪酸

山形県産きよにしきの玄米、はい芽米及び米ぬかが東京油脂 (株) より提供された。そこで、はい芽米よりはい乳とはい芽に分別し、はい乳、はい芽及び米ぬかの水分及び油分を定量した (Table-4)。

水分はい乳、米ぬか、はい乳の順で、9.02%, 10.50%, 13.21% を示し、油分はい乳、米ぬか、はい芽の順で 0.61%, 20.27%, 25.98% と増加した。はい乳の油分は日本産白米で 0.77% の報告¹³⁾があるが、きよにしきのはい乳中には 0.61% の油分を認めた。油分の最も多いのははい芽であり、発芽の栄養源としての油脂の存在を示した。米ぬか中の油分は Table-1 の 14 種の米ぬかの油分の平均値 19.44% 及び米国産⁸⁾ の場合 (18.9~20.1%) よりも高い。

抽出油の脂肪酸組成を定量した結果 (Table-4)、パルミチン酸、オレイン酸及びリノール酸が主成分をなし、はい乳及びはい芽の抽出油脂脂肪酸組成はオレイン酸及びリノール酸の含有量を除き、それぞれ類似した組成を示した。オレイン酸はい乳、はい乳及び米ぬかの順で、32.86%, 38.48% 及び 40.91% となり、リノール酸は米ぬか、はい乳及びはい芽の順で、36.19%, 36.43% 及び 42.03% を認めた。はい芽中のリノール酸が最も多いのは、植物の生育に対し、リノール酸が何らかの役割を果たしていると考えられる。

4 結 論

1) 国産米ぬか(北海道, 東北, 関東) 14 種の米ぬかの油分及び脂肪酸組成を定量し, 品種及び産地との関係を検討した。油分の最も多いのは千葉県産のとどろきわせで, 22.52% であった。主要脂肪酸のオレイン酸及びリノール酸については, 両者の合計が 75~79% となり, オレイン酸の最高値はとどろきわせた 42.26%, リノール酸の最高値は 41.68% を示した。油分及び脂肪酸組成とも, 産地より品種による変動が大きいことを認めた。しかし, 全体の傾向としては, 油分は北海道<東北<関東となり, リノール酸含有量は北海道>東北>関東と逆方向を示した。

2) DEGS カラムで分離できないリノレン酸及びイコセン酸が EGS カラムを用いた GLC 分析により定量できることを認めた。14 種の米ぬか油の平均値としてリノレン酸, 1.58% 及びイコセン酸, 0.47% を認めた。

3) 米のはい乳, はい芽及び米ぬか中の油分及びそれらの抽出油の脂肪酸組成を明らかにした。油分ははい乳 0.61%, はい芽 25.98%, 米ぬか 20.27% を認め, リノール酸含有量ははい芽>はい乳>米ぬかの順を示し, はい芽抽出油脂脂肪酸中に 42.03% を認めた。

試料を御提供下さった北光製油(株), 三和油脂(株), ボーソー油脂(株)並びに東京油脂(株)に深くお礼申し上げます。なお, 本研究の一部は日本化学会第 37 春季年会(昭和 53 年 4 月)で講演した。

(昭和 56 年 12 月 14 日受理)

文 献

- 1) 金子良平, 土屋知太郎, 工化, **57**, 526 (1954)
- 2) 土屋知太郎, 金子良平, 大久保修, 東工試, **52**, 1 (1957)
- 3) 田中章夫, 田辺恵三, 加藤秋男, 村松純子, 油化学, **26**, 119 (1977)
- 4) 加藤秋男, 日本油脂技術協会誌, **2** (4), 34 (1949)
- 5) T. Ito, T. Tamura, T. Matsumoto, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **50**, 122 (1973)
- 6) 加藤秋男, 田辺恵三, 田中章夫, 林 典子, 日本化学会第 37 春季年会 (1978), 東京
- 7) 竹下安日児, 吉田治郎, 谷奥正迪, 池永俊一, 国士館大学工学部紀要, 第 12 号, 43 (1979)
- 8) J.F. Jurgens, C.L. Hoffpauir, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **28**, 23 (1951)
- 9) J.C. Lugay, B.O. Juliano, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**, 273 (1964)
- 10) S. Sreenivasan, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**, 259 (1968)
- 11) E.M. Gaydou, R. Raonizafinimanana, J.P. Bianchini, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **57**, 141 (1980)
- 12) R.K. Mukherjee, M. Bhattacharjee, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 463 (1978)
- 13) 日本食糧協会, “米糠と米糠油” 糧友社 (1966) p. 32