ノ ー ト

米及びいねのトコフェロール

加藤 秋男*・田中 章夫*・山岡 正和*・田辺 恵三**

* 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)

** 元工業技術院化学技術研究所 (東京都練馬区中村 1-13-6)

Tocopherols in Rice Grains and Plants

Akio KATO*, Akio TANAKA*, Masakazu YAMAOKA*, and Keizo TANABE**

* National Chemical Laboratory for Industry (1-1, Higashi, Yatabe-cho, Tsukuba-gun, Ibaraki)

** Former Officer of National Chemical Laboratory for Industry (1-13-6, Nakamura, Nerima-ku, Tokyo)

Tocopherol content in the germ, pericarp and endosperm of rice grains, four leaf rice plants and mature rice plants were determined by HPLC.

The contents in the germ of rice grains, the young leaves of four leaf plants and mature rice plants were 264 $\mu\text{g/g}$, 257 $\mu\text{g/g}$ and 134 $\mu\text{g/g}$, respectively in dry samples.

α -Tocopherol was the main tocopherol in young leaves and mature plants. The tocopherol content was 76 $\mu\text{g/g}$ in the pericarp and a very little in the endosperm.

Tocopherol content in stored commercial rice bran was reduced from 275 $\mu\text{g/g}$ to 227 $\mu\text{g/g}$ at room temperature over a period of two months. The tocopherol content in stored mature rice plants was reduced from 134 $\mu\text{g/g}$ to 12 $\mu\text{g/g}$ at room temperature in three months.

1 緒 言

粗製及び精製米ぬか油のトコフェロール含有量について Fisher¹⁾ が報告している。一方、米のトコトリエノールについては、玄米の抽出物中に α -及び γ -トコトリエノールの存在が認められた²⁾。最近、トコフェロールの分析に高速液体クロマトグラフィーが使用され、米ぬか油中の α -トコトリエノール及び γ -トコトリエノールの単離と同定³⁾並びに米ぬか油中のトコフェロール含有量の定量⁴⁾が行われた。さらに、エステル型トコフェロールが粗製米ぬか油に含まれていた⁵⁾。

今回、米のはい芽、種皮及びはい乳、いねのトコフェロール含有量を HPLC を用いて定量したので、それらの結果を報告する。

2 実 験

2.1 試 料

米はい芽、種皮、及びはい乳：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種皮及びはい芽米が東京油脂工業(株)より提供された。このはい芽米からはい芽とはい乳をかみそりの刃を用いて分別し、試料に用いた。また、品種不明の新鮮な市販米ぬかを試料に用いた。

いね：農林水産省農業技術研究所(現同省農業環境技術研究所)で栽培した十石の四葉期のものについて、葉と茎に分別し、それぞれ用いた。さらに、成熟したいねは群馬県産にほんまりの収穫時(10 月下旬)に採取した。

2.2 抽 出

きよにしきのはい芽、種皮及びはい乳はソックスレー抽出器を用い、石油エーテルで 6 h 抽出した。市販米ぬかを室温 17~23°C、暗所に 1 か月及び 2 か月貯蔵した後、ヘキサン抽出を行った。また、同米ぬかをエタノール、アセトン、エーテル、石油エーテル及びヘキサンを用い、それぞれ 6 h、ソックスレー抽出器により抽出した。

四葉期のいねの葉と茎はそれぞれ約 5 mm 幅に切断後室温 17~23°C 付近で、ヘキサン-エタノール(1:1)を用いて抽出した。成熟したいねは幅約 5 mm に切断後上記のいねと同様に室温 25~26.5°C で抽出した。各抽出物は抽出溶剤を留去後ヘキサン可溶部を分取し、それぞれヘキサンを留去し、抽出物とした。

2.3 高速液体クロマトグラフィーによるトコフェロールの定量

トコフェロールの定量は田辺らの方法^{3),4)}を用いた。この分析法は試料中の遊離型トコフェロール類のみ定

量できる⁷⁾。また、トコフェロールの同定には日本電子(株) D-300 形質量分析装置を用いた⁸⁾。

3 結果及び考察

3.1 米のはい芽、種皮及びはい乳のトコフェロール

山形県産きよにしきのはい芽、種皮及びはい乳の重量比は 4.65:7.04:88.31 で、油分は 27.28%, 21.19% 及び 0.65% を示し、はい芽>種皮>はい乳の順に油分が減少している。トコフェロール含有量ははい芽が最も多く、次に種皮、はい乳となり、はい乳中のトコフェロールは微量である。はい芽中のトコフェロールの主成分は α -トコフェロールであり、全トコフェロールの 73% を占めていた。また、種皮の場合はトコリエノールが全トコフェロールの 67% を占め、 α -トコフェロールは 31% であった。一方、はい乳中に微量のトコフェロールが含まれていたが、このトコフェロールはい乳からはい芽の除去が完全に行われていないためか否かは明らかでない (Table-1)。

3.2 米ぬか貯蔵中のトコフェロール含有量の変化

新鮮な市販米ぬかを室温 17~23°C, 暗所に貯蔵し、トコフェロール含有量の変化を検討した。1 か月で 9%, 2 か月で 17% のトコフェロール含有量が減少した。しかし、いねわらの貯蔵の場合のように、急激なトコフェロール含有量の減少は認めなかった。この米ぬか中には種皮のほかに米はい芽を含むため、トコフェロール含有

量 275 $\mu\text{g/g}$ (Table-2) を示し、種皮中のトコフェロール含有量 76 $\mu\text{g/g}$ より多い。

また、抽出溶媒として、エタノール、アセトン、エチルエーテル、石油エーテル及びヘキサンを用いて米ぬかからのトコフェロールの抽出を検討した。ソックスレー抽出器を用い、6 h 抽出した。その結果、乾燥試料に対してトコフェロールが 224~292 $\mu\text{g/g}$ 抽出され、石油エーテル及びヘキサンを用いた場合が他の溶剤の場合よりトコフェロールを多く抽出した。

3.3 いねのトコフェロール

品種十石の四葉期に生育したいねを葉と茎に分別して、それぞれを抽出した。抽出物は乾燥試料に対して葉 8.90% 及び茎 3.08% であった。葉の抽出物のトコフェロール含有量は約 0.3%, その主成分は α -トコフェロール (78%) であった。また、トコリエノールは約 3% 含まれ、種皮のトコリエノール (67%) と比較して、非常に少ない。一方、茎のトコフェロールは葉のその約 1/25 に過ぎず、トコフェロールは主に葉に含まれていた (Table-3)。

いね (品種 にほんまり, 群馬県産) の刈り取り直後のいねわらのエタノール-ヘキサン抽出物は約 1% であった。この抽出物のトコフェロール含有量は約 1.24% で、 α -トコフェロール 77% 及び γ -トコフェロール 22% を主成分としていた (Table-3)。

また、成熟したいねわらと四葉期のいねの葉のトコフ

Table-1 Free tocopherol content in germ, pericarp and endosperm of rice grain.

Sample	Extract**								Tocopherol content* ¹ ($\mu\text{g/g}$)	
	Yield* ¹ (%)	Tocopherol ($\mu\text{g/g}$)				Tocotrienol ($\mu\text{g/g}$)				Tocopherol content (Total, $\mu\text{g/g}$)
		α	β	γ	δ	α	γ	δ		
Germ	27.28	709	64	90	5	39	54	5	966	
Pericarp	21.19	112	1	1	3	5	215	20	357	
Endosperm	0.65	Tr.	—	Tr.	—	—	—	—	Tr.	

The percentage of germ, pericarp and endosperm in rice grain were 4.65%, 7.04% and 88.31%, respectively at dry basis. Moisture of germ, pericarp and endosperm in rice grain were 9.02%, 11.83% and 13.21%, respectively.

*¹: Dry basis *²: Extracted with petroleum ether

Table-2 Free tocopherol content in the stored commercial rice bran.

Storage period (month)	Extract ^{*2}									Tocopherol content ^{*1} ($\mu\text{g/g}$)
	Yield ^{*1} (%)	Tocopherol ($\mu\text{g/g}$)				Tocotrienol ($\mu\text{g/g}$)			Total tocopherol ($\mu\text{g/g}$)	
		α	β	γ	δ	α	γ	δ		
0	22.74	434	13	76	1	267	398	22	1,211	275
1	22.35	428	15	56	3	244	350	23	1,119	250
2	22.06	353	17	50	2	236	346	23	1,027	227

*¹ Dry basis. Moisture: 11.74% (original), 10.47% (one month) and 10.06% (two months).

Storing condition: room temperature 17~23°C, in the dark place.

*² Extracted with hexane

Table-3 Free tocopherol content in rice plant.

Sample	Storage period (month)	Moisture (%)	Yield* ¹ (%)	Extract						Tocopherol content* ¹ (μg/g)	
				Tocopherol (μg/g)			Tocotrienol (μg/g)				Total tocopherol (μg/g)
				α	β	γ	α	γ	δ		
Four leaf stage rice plant (Jukoku)											
Leaves	0	69.40	8.90	2,252	13	526	—	92	5	2,888	257(79)* ³
Stem	0	84.28	3.08	94	—	29	—	—	18	124	4
Mature rice plant* ² (Nihonmasari)											
	0	44.23	1.08	9,540	43	2,779	—	15	13	12,443	134(75)* ³
	1	8.39	0.87	3,360	—	2,256	—	—	—	5,616	49
	3	7.63	0.87	674	—	703	—	—	—	1,377	12

*1 Dry basis

*2 Sample includes leaves and stem

*3 Wet basis

ェロール含量はそれぞれ 134 $\mu\text{g/g}$ (75 $\mu\text{g/g}$, wet basis) 及び 257 $\mu\text{g/g}$ (79 $\mu\text{g/g}$, wet basis) であった。しかし、成熟したいねわらには葉と茎が含まれていた。

いねわらの貯蔵中におけるトコフェロール含有量は 1 か月で 63% 減少し、134 $\mu\text{g/g}$ から 49 $\mu\text{g/g}$ になり、さらに 3 か月で、91% 減少し、12 $\mu\text{g/g}$ になった。このように、いねわら中のトコフェロールは貯蔵中に急速に減少することを認めた。

いねの葉及び成熟したいねわらのトコフェロールは α -トコフェロールを主成分とし、あぶらやしの葉にも α -トコフェロールが多く⁶⁾類似している。また、米の種皮とあぶらやしの果実の中果皮から得られるパーム油⁷⁾にトコトリエノールが多い。このように、いね及びあぶらやしの葉及び種子(果実)のトコフェロール及びトコトリエノールの分布が類似している。

本研究とほぼ同じ内容のものを日本化学会第 45 春季年会(昭

和 57 年 4 月 1 日)、東京で発表した。

本研究に対し、有益なご助言を賜った エーザイ(株)勝井五郎博士並びに試料をご提供下さった 農林水産省環境技術研究所上杉康彦博士、東京油脂(株)一松 栄氏 並びに 高崎市加藤一郎氏に感謝します。

(昭和 59 年 8 月 2 日受理)

文 献

- 1) H.T. Slover, *Lipids*, **6**, 291 (1971)
- 2) J.F. Pennock, F.W. Hemming, J.D. Kerr, *Biochim. Biophys. Res. Commun.*, **17**, 542 (1964)
- 3) K. Tanabe, M. Yamaoka, A. Kato, *Yukagaku*, **30**, 116 (1981)
- 4) 田辺恵三, 山岡正和, 田中章夫, 加藤秋男, 雨宮純子, *油化学*, **31**, 205 (1982)
- 5) 加藤秋男, 田辺恵三, 山岡正和, *油化学*, **30**, 515 (1981)
- 6) A. Kato, M. Yamaoka, Ab. Gapor, K.G. Berger, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 2002 (1983)
- 7) A. Kato, Ab. Gapor, K. Tanabe, M. Yamaoka, H. Mamuro, *Yukagaku*, **30**, 590 (1981)