ノ ー ト

日本産5品種のぶどう種子油の組成

広瀬 裕子・岩間 文男

山梨大学教育学部化学教室（甲府市武田 4-4-37）

Composition of Seed Oils in Five Varieties of Japanese Grape

Yuko HIROSE and Fumio IWAMA

Department of Chemistry, Faculty of Education, Yamanashi University
(4-4-37, Takeda, Kofu, Yamanashi)

The seeds of five varieties of Japanese grape, Koshu, Semillon, Cabernet Sauvignon, Muscat Bailey A, Delaware, were investigated for oil content and characteristics. The crude oil content were 13.2, 14.4, 15.3, 12.7 and 15.1% for these five varieties, respectively. The predominant fatty acid component was linoleic acid in all varieties. Linoleic acid content ranged from 51.6~71.9%. The total unsaturated fatty acid levels were from 82.2 to 89.4%. The major component of 4-desmethylsterol was sitosterol. The fatty acid compositions and physical and chemical characteristics of the seed oils in these grapes were similar to those found in safflower and sunflower seed oils.

1 緒 言

ぶどうは世界各地で広く栽培されており、多くはワインの原料として消費されている。この搾汁かすに含まれる種子からは、種子油が生産されクルミ様の甘みのある味の良い油として食用に供されている。近年日本国内でもワインの生産が活発化しているが、そのかすを利用した種子油の生産はまだなされていない。限りある資源の有効利用の一つとして、検討すべきことがらである。今回、ワイン用原料として日本国内で代表的な品種である甲州、セミヨン、カベルネ・ソービニオン、マスカット・ベリー A、デラウェアの5品種の種子油の組成について検討したので報告する。

ぶどう種子油についての研究は数多く、近年でもカナダ産ぶどう種子油についての Kamel らの報告¹⁾があるが、ローカル品種である甲州などの種子油についての報告はない。

2 実 験

2.1 試 料

実験に使用したぶどうは、系統的分類によると、*Vitis vinifera* 系品種である甲州、セミヨン、カベルネ・ソービニオンと交配雑種であるマスカット・ベリー A、デラウェアに分類される。いずれも山梨県内で栽培されたものであり、甲州、セミヨン、デラウェアは白ワイン用として、カベルネ・ソービニオン、マスカット・ベリー A は赤ワイン用原料として使用される。種子の採集

は、白ワイン用品種については、圧搾により果汁をしぼったかすの中よりふるい分けにより行った。また赤ワイン用品種については、除こう（梗）後破砕し、数日“かもし”を行った後に圧搾し、かすより採集した。

2.2 実 験

種子をエーテルで抽出し、脂質を得た。脂質は 20 倍容 (vol/wt) の氷冷アセトンで処理して、アセトン難溶部とアセトン可溶部とに分けた²⁾。

アセトン難溶部は TLC により成分を検索した。プレートはシリカゲル、展開溶媒はクロロホルム-メタノール-水 (65:25:4 vol/vol) 及びクロロホルム-アセトン-メタノール-酢酸-水 (10:4:2:2:1 vol/vol) を使用し、1 次元及び 2 次元展開を行った。発色剤としては、ディトマー試薬、ニンヒドリン試薬、ドラゲンドルフ試薬、50% 硫酸を使用した。

アセトン可溶部は一般性状を分析後けん化し、エーテルで不けん化物を抽出した³⁾。けん化物は加水分解して脂肪酸とした。

脂肪酸はジアゾメタンでエステル化し、GLC で分析した。装置は島津 GC-6 AM 型。カラムは 3 mm×2 m のステンレス製、充填剤は 30% DEGS (Celite 545, 80~100 mesh) 及び 1% SE-30 (Chromosorb W, 80~100 mesh)、キャリアーガスは N₂、カラム温度 180°C、注入口温度 230°C とした。脂肪酸メチルエステル標準品は市販標準品 (Sigma Chemical 及び東京化成工業) をそのまま使用した。ピーク面積は島津 ITG-4 A を用いて求めた。

不けん化物は基準油脂分析試験法⁴⁾に準じて調製 TLC により分画し、分取した 4-デスメチルステロールについては GLC で成分を検討した。

GLC の装置は前記のものを使用した、カラムは 3 mm × 2 m のガラス製、充填剤は 2% OV-17 (Gaschrom Q, 100~120 mesh), カラム温度 260°C, 注入口温度 290°C とした。標準物質としてはシトステロール (35% のカンペステロール含有), スチグマステロール, コlest テロールを用い, いずれも東京化成工業より購入した。ピーク面積は切り抜き重量法により算出した。

3 結果と考察

5 品種のぶどう種子の含油率及び種子油の一般性状を Table-1 に示す。

脂質含有率は種子の 12.7~15.3% であり, 油脂資源として検討するのに十分な含有率であると考えられた。品種間に多少の変動が見られ, カベルネ・ソービニオンが最も高い含有量を示した。いずれの品種も完熟種子を採集しているが, 収穫適期が 8 月下旬 (デラウェア) から 10 月下旬 (甲州) とずれていることや, 栽培地などの栽培条件が異なることなどが変動の主な原因と思われる。

アセトン難溶部は種子油の 0.23~2.00% であり, 赤ワイン用の 2 品種が他に比して低い含有率であった。品種特性, 栽培条件, 気象などの影響の外に, “かもし” による複合脂質の果汁への移行があったのではないかと考えられた。TLC の結果, いずれの品種もデイトマー試薬 (室温で発色) に陽性のスポットが 4 こ検出されリン脂質の存在が示唆された。そのうちニンヒドリン試薬に陽性のスポットは, R_f と合わせホスファチジルエタノールアミンであろうと推定した。

アセトン可溶部の一般性状を示すヨウ素価, けん化価

などは 5 品種とも食用油として代表的なサフラワー, ひまわり, 大豆の種子油に近い値を示した。

脂肪酸の GLC による分析結果を Table-2 に示す。

同定は標品との比較により行ったが, さらに各試料の脂肪酸メチルエステルの水銀付加物を液体クロマトグラフィにより, 不飽和脂肪酸と飽和脂肪酸とに分離したもののについても GLC を行い, 確認した。その結果, 5 品種に共通に炭素数 10~18 の 10 種の脂肪酸を検出した。主成分はリノール酸で 51.6~71.9% に達した。ついでオレイン酸, パルミチン酸, ステアリン酸の順に高い含有率を示した。反面リノレン酸は低い値であった。また不飽和脂肪酸の含有率の合計は 82.2~89.4% と高かった。これらの脂肪酸組成の特長は Kamel らの報告¹⁾, 本誌ガスクロデータ⁵⁾とよく一致しており, 食用油として優れた特質を有するサフラワーやひまわり種子油に類似していた。

5 品種について比較すると, デラウェア種がリノール酸を最も多く含有していた。Wolf らによる⁶⁾と, 成育温度を変えて大豆を栽培した場合, 種子中の脂肪酸組成は温度により大きな影響を受け, 温度上昇によりリノレン酸及びリノール酸が顕著に減少し, オレイン酸が増加したという。本研究の場合, デラウェア種は最も気温の高い時に試料を採集しているにもかかわらず, リノール酸含有率が最も高く, オレイン酸含有率は最も低い結果を示したことは, 成育温度による影響よりも品種特性が強く現れたものと推定した。

不けん化物を調製 TLC により展開し, 得られた 4-デスメチルステロールについての GLC による分析結果を Table-3 に示す。

標品のステロールが入手できなかったものについては, シトステロールに対する相対保持時間 (RRT) を文献値⁷⁾と比較して推定した。また組成比はピーク面積

Table-1 Seed oil from five Japanese grape varieties.

	Variety				
	<i>Vitis vinifera</i>			Hybrid	
	Koshu	Semillon	Cabernet Sauvignon	Muscat Bailey A	Delaware
Moisture (%)	14.9	11.9	8.6	12.5	11.5
Crude oil (% dry basis)	13.2	14.4	15.3	12.7	15.1
Acetone insoluble part (%)	2.00	1.40	0.25	0.23	0.81
Characteristics of acetone soluble part					
d_{20}^{20}	0.9387	0.9224	0.9230	0.9175	0.9335
n_D^{20}	1.4752	1.4753	1.4754	1.4747	1.4759
AV	4.5	4.0	3.0	4.7	3.0
IV	124	135	137	129	143
SV	197	199	191	192	195
Unsaponifiable matters (% to acetone soluble part)	1.40	1.43	1.77	1.04	0.99

Table-2 Fatty acid composition (%).

Fatty acid	Variety				
	<i>Vitis vinifera</i>			Hybrid	
	Koshu	Semillon	Cabernet Sauvignon	Muscat Bailey A	Delaware
10:0	0.1	0.2	0.4	0.3	0.2
12:0	Tr.	Tr.	0.5	1.0	Tr.
12:1	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3
14:0	0.2	0.1	0.9	0.6	0.1
16:0	11.1	7.9	10.2	10.7	7.1
16:1	1.3	0.2	0.2	0.4	0.2
18:0	3.9	5.5	5.4	5.2	3.1
18:1	21.2	18.1	20.0	29.9	16.3
18:2	61.4	67.1	62.0	51.6	71.9
18:3	0.7	0.6	0.1	Tr.	0.7
Total saturated	15.3	13.7	17.4	17.8	10.5
Total unsaturated	84.7	86.3	82.6	82.2	89.4

Table-3 4-Desmethylsterol composition (%).

	RRT*	Variety				
		<i>Vitis vinifera</i>			Hybrid	
		Koshu	Semillon	Cabernet Sauvignon	Muscat Bailey A	Delaware
Cholesterol	0.61	Tr.	Tr.			Tr.
Campesterol	0.80	8.5	8.2	7.3	12.4	8.4
Stigmasterol	0.87	9.8	10.0	9.1	11.8	11.5
Sitosterol	1.00	71.8	73.7	72.8	69.5	69.7
Isofucosterol	1.10	4.6	3.7	6.9	4.2	4.9
7-Stigmastenol	1.17	3.6	2.9	2.5	1.4	3.3
Avenasterol	1.29	1.6	1.5	1.4	0.7	2.2
Total 4-desmethylsterol (mg/100 g seed oil)		425	402	373	424	321

* sitosterol is given the relative retention time of 1.00.

の割合で示した。また別に内標準物質としてコレステロールを添加したアセトン可溶部についても同様に操作しアセトン可溶部に含有される 4-デスメチルステロールの量を求め、Table-3 に併記した。アセトン可溶部 100 g 当たり、4-デスメチルステロールの含有量は 321~425 mg であった。いずれも主成分はシトステロールで

あり 69.5~73.7% に達し、ついでカンペステロール及びスチグマステロールがおのおの 10% 前後であった。さらにコレステロールが痕跡ながら存在するものも 3 品種あった。またシトステロールを主成分とする高等植物には普遍的に存在するイソフコステロール、 Δ^7 -ステロールである Δ^7 -スチグマステノールとアベナステロールの存在が推定できた⁹⁾。これらの結果は 5 品種に共通で、Seher らの報告⁹⁾ とも一致していた。

以上の結果、日本産 5 品種のぶどう種子は、リノール酸に富み、サフラワー油及びひまわり油に類似した。食用油としてふさわしい脂質を約 13~15% 含む、有望な油脂資源であり、ワイン搾汁からの有効利用が可能と思われる。 (昭和 61 年 3 月 6 日受理)

文 献

- 1) B.S. Kamel, H. Dawson, Y. Kakuda, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 881 (1985)
- 2) 日本油化学協会編, “基準油脂分析試験法”, (1971) 2.2.8.3-71
- 3) 日本油化学協会編 “基準油脂分析試験法” (1971) 2.4.10-71
- 4) 日本油化学協会編 “基準油脂分析試験法” (1977) 2.4.23.1-77
- 5) 油化学協会試験法部会・ガスクロデータ小委員会, 油化学, **29**, 71 (1980)
- 6) R.B. Wolf, J.F. Cavins, R. Kleiman, L.T. Black, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **59**, 230, (1982)
- 7) 油化学協会 試験法部会・ガスクロデータ小委員会, 油化学, **30**, 307 (1981)
- 8) 伊藤俊博, 松本太郎, 油化学, **27**, 745 (1978)
- 9) A. Seher, H. Vogel, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **78**, 301 (1976)