ノート

松の実脂質の成分

平田芳明^{*1}・関口礼司^{*1}・斎藤 実^{*1}・久保田紘二^{*2}・鹿山 光^{*3}^{*1} 財団法人日本食品分析センター (〒151 東京都渋谷区元代々木町 52-1)^{*2} 日本油脂株式会社王子工場, 食品研究所 (〒114 東京都北区豊島 4-18-11)^{*3} 福山大学工学部食品工学科 (〒792-02 広島県福山市東村町三蔵 985)

Components of Pine Seed Lipids

Yoshiaki HIRATA^{*1}, Reiji SEKIGUCHI^{*1}, Minoru SAITOH^{*1},
Koji KUBOTA^{*2}, and Mitsu KAYAMA^{*3}^{*1} Japan Food Research Laboratories

(52-1, Motoyoyogi-cho, Shibuya-ku, Tokyo, 〒151)

^{*2} Laboratory of Food Research, Nihon Oil and Fats Co., Ltd., Ooji Branch

(4-18-11, Toshima, Kita-ku, Tokyo, 〒114)

^{*3} Department of Food Science and Technology, Faculty of Engineering, Fukuyama University

(985, Sanzo, Higashimura, Fukuyama-shi, Hiroshima-ken, 〒729-02)

Lipids extracted from three pine seeds, *Pinus koraiensis*, *Pinus armandi* and *Pinus cembra*, were studied for general properties, fatty acid, sterol, phospholipids, and tocopherol content and autoxidation by the AOM test.

All the lipids contained 14.7~18.6 % of Δ *cis*-5, *cis*-9, *cis*-12-octadecatrienoic acid (Δ 5, 9, 12-18:3 and designated here tentatively as pinolenic acid). The content of this acid in polar lipids was considerably less than in neutral lipids. The content of pinolenic acid in 2-monoacylglycerol was very low (1.2~2.6 %) and was thus considered distributed mainly at the 1,3-position.

Sterol composition consisted of three sterols, sitosterol, Δ 5-avenasterol and campesterol. Total sterol content of lipid extracted from *P. armandi* seeds was higher than that in the other two species.

Phosphatidylcholine (PC), phosphatidyl ethanolamine (PE) and phosphatidylinositol (PI) were present as the major phospholipids.

Total tocopherol content in pine seed lipids was less than in vegetable oils having high iodine value such as soybean oil and safflower oil. Oxidative stability by the AOM test was essentially the same as that of the above vegetable oils.

1 緒 言

松の実は古来中国において食用とされたばかりでなく、その油は火傷やぜん息の治療に使用されてきた。また、ここ数年来、血圧上昇抑制作用や脂質代謝に対する影響についての研究が行われている^{1), 2)}。

松の実油にはエチレン中断型の二重結合を示す *cis*-5, *cis*-9, *cis*-12-オクタデカトリエン酸 (ピノレン酸) が含有され、これは α -リノレン酸や γ -リノレン酸と二重結合の相互配置が異なるため、これらの脂肪酸との代謝

連絡者：平田芳明

上の関係や酸化安定性が注目されている。

食用の松の実として、“チョウセンゴヨウマツ” (*Pinus koraiensis*) について、いくつかの報告がみられるが、いずれも脂肪酸、ステロールなどのように比較的限られた範囲について脂質のデータが示されているにすぎない^{3)~6)}。

そこで筆者らは“チョウセンゴヨウマツ”を含むいずれも食用に供される3種類の松の実について、包括的な脂質の研究を目的として脂肪酸、ステロール、トコフェロールをはじめ各種の分析を行ったので、それらの結果について報告する。

2 実 験

2.1 試 料

試料は有限会社三松より 1990 年 8 月に恵与されたものをを用いた。“チョウセンゴヨウマツ” (*Pinus koraiensis*) と, “ヤクタネゴヨウマツ” (*Pinus armandi*) はそれぞれ中国吉林省と中国四川省で採取された種子で培せん (煎) していない生である。なお *P. armandi* は採取後 2 年を経過した種子である。“オウシュウマツ” (*Pinus cembra*) はロシア (シベリア地区) で採取されたものから圧搾法で得られた油を試料とした。

2.2 分析方法

水分 (加熱乾燥法), 脂質 (エチルエーテル-ソックスレー法), ヨウ素価 (IV), けん化価 (SV), 不けん化物 (USM), 酸価 (AV), 過酸化価 (PV), 脂肪酸組成, リン脂質組成, トコフェロール及び AOM 試験はいずれも基準油脂分析試験法⁷⁾によった。中性脂質 (NL) 及び極性脂質 (PL) の分画はシリカゲルを用い, 溶剤としてクロロホルムとメタノールを使用して分離した。ステロールは金田らの方法⁸⁾で, 2-位置脂肪酸組成は IU-PAC 法⁹⁾によった。樹脂成分を分析するための種子からの脂質抽出は Folch 法¹⁰⁾によった。

なお, *P. cembra* については圧搾法で得られた油が試料であったため極性脂質の抽出が不充分である可能性があり, PL 及び NL の脂肪酸組成とリン脂質組成の試験は行わなかった。

3 結果及び考察

3.1 脂質, 水分及び重量

P. koraiensis と *P. armandi* の脂質と水分はそれぞれ脂質 68.9, 56.5 %, 水分 2.8, 5.6 % であり, また種

子の平均重量は *P. koraiensis* が 200 mg, *P. armandi* は 107 mg であった。したがって *P. koraiensis* の粒の重量は約 2 倍, 脂質含量も約 10 % 高く, 両者に明らかな差がみられた。

なお *P. cembra* の脂質, 水分及び種子の平均重量は試料提供者によると, それぞれ 57.7, 5.7 % 及び 94 mg であり, *P. armandi* に近い値であった。

3.2 脂質の一般性状

脂質の一般性状 (Table-1) についてみると, IV は 150 前後であり, 植物油の中でもかなり高い値であった。SV は 3 種ともほぼ同じ値であった。USM は *P. armandi* で他の 2 種に比べ高い値を示した。AV は *P. cembra* と *P. koraiensis* が低いものの, *P. armandi* はかなり高かった。これは *P. armandi* は採取後 2 年を経過していたことに関係がある可能性が考えられた。PV はいずれも 10 meq/kg 以下で低めであった。

3.3 全脂質の脂肪酸組成

ピノレン酸は, Table-2 に示すように *P. cembra* が最も高く *P. armandi*, *P. koraiensis* の順序であった。この順序は IV と同じであり, 45 % 程度含まれる

Table-1 General properties of pine seed lipids.

Source of lipid	IV	SV	USM (%)	AV	PV (meq/kg)
<i>Pinus koraiensis</i>	146	196	0.49	1.34	8.5
<i>Pinus armandi</i>	151	195	0.76	22.1	5.9
<i>Pinus cembra</i>	154	192	0.48	2.99	5.8

Table-2 Fatty acid composition of pine seed lipids.

Fatty acid	<i>Pinus koraiensis</i>				<i>Pinus armandi</i>				<i>Pinus cembra</i>	
	TL	NL	PL	2-MG	TL	NL	PL	2-MG	TL	2-MG
16 : 0	5.0	4.9	17.4	2.4	4.6	4.6	13.8	2.9	4.6	2.8
18 : 0	2.3	2.3	3.7	1.0	2.0	2.0	3.3	1.2	2.4	1.2
18 : 1	27.0	27.0	23.7	29.0	23.8	24.2	22.2	25.2	24.9	27.5
18 : 2 (Δ 5, 9)	1.9	2.0	1.0	—	3.8	3.8	2.8	0.8	1.4	—
18 : 2 (Δ 9, 12)	45.5	45.5	45.2	64.0	45.8	45.7	41.7	64.7	44.6	63.3
18 : 3 (Δ 5, 9, 12)	14.7	14.8	4.0	1.6	15.8	15.6	8.5	2.6	18.6	2.6
18 : 3 (Δ 9, 12, 15)	0.2	0.2	0.5	0.1	0.2	0.3	0.8	0.2	0.3	0.1
20 : 0	0.3	0.3	0.4	0.1	0.4	0.4	0.5	—	0.3	—
20 : 1	1.3	1.2	0.8	0.3	1.4	1.0	1.0	0.2	1.3	0.2
20 : 2 (Δ 11, 14)	0.6	0.6	0.6	0.3	0.6	0.6	0.4	0.3	0.6	0.3
20 : 3 (Δ 5, 11, 14)	1.1	1.1	2.3	0.5	1.5	1.3	2.2	0.7	1.0	0.7

TL : total lipid ; NL : neutral lipid ; PL : Polar lipid ; 2-MG : 2-monoacylglycerol

Table-3 Content and composition of sterols in pine seed lipids.

Source of sterol	Campe	Sito	$\Delta 5$ -Avena	Total sterol content (mg/100 g)
	(%)			
<i>Pinus koraiensis</i>	11	61	28	254 (52 %)
<i>Pinus armandi</i>	9	70	22	343 (45 %)
<i>Pinus cembra</i>	6	60	35	229 (48 %)

() : total sterol content in USM

リノール酸が3種ともほぼ同じ値であることを考慮すると、ピノレン酸の含有量の相違がIVに大きく影響していると考えられた。もう1つの主要な脂肪酸であるオレイン酸は*P. koraiensis*が最も高い値を示した。

3・4 NL及びPLの脂肪酸組成

各脂質画分により相違が際立つ脂肪酸はパルミチン酸とピノレン酸であった (Table-2)。PLにはパルミチン酸が多く、ピノレン酸は極端に少なかった。一方、オレイン酸とリノール酸は2つの脂質画分で顕著な差異は認められなかった。

3・5 2-MGの脂肪酸組成

2-MGの脂肪酸組成はNLのそれと顕著な相違が認められた (Table-2)。主要な脂肪酸では、リノール酸の割合が高く、ピノレン酸は著しく低含量となっている。この相違を数値化すると、NLの各脂肪酸の組成値を1とした時、2-MGの脂肪酸組成中のリノール酸は1.4倍でやや高く、ピノレン酸は0.11~0.17倍と極めて低い値を示した。一方、オレイン酸は1.0とほとんど違いがなかった。2-MGの脂肪酸組成のこれらの特徴は高木ら³⁾の報告と一致していた。またリノール酸のように不飽和度の高い脂肪酸が2の位置に多く結合することは他の植物油でもよく知られている¹¹⁾。しかし、これとは逆にピノレン酸が2-位置以外に極端に多く結合していることは興味深い。なお、2-MGの脂肪酸組成について、品種による相違は認められなかった。

3・6 ステロール組成

松の実の主要なステロールはシトステロール (Sito), $\Delta 5$ -アベナステロール ($\Delta 5$ -Avena) 及びカンペステロール (Campe) であった。*P. armandi*のステロールの総量は他の2種より100 mg/100 g 前後高く、差異が認められた (Table-3)。

各ステロールの割合も*P. armandi*はSitoが70%と高く、他の2種は60%程度と差が認められた。一方、 $\Delta 5$ -Avenaは*P. armandi*が他の2種より低く、

Table-4 Phospholipid composition of pine seed lipids (mg/100 g).

Source of PL	PC	PE	PI	Others	Total
<i>Pinus koraiensis</i>	690	240	110	140	1,180
<i>Pinus armandi</i>	171	85	47	78	381

Table-5 Content of tocopherols in pine seed lipids and AOM test.

Source of lipid	Content of tocopherols (mg/100 g)	
	Total (α - β - γ - δ -)	AOM time (h)
<i>Pinus koraiensis</i>	30.7 (14.8, tr, 15.9, tr)	8.5
<i>Pinus armandi</i>	37.5 (14.8, tr, 22.7, tr)	14.0
<i>Pinus cembra</i>	31.9 (18.2, tr, 13.7, tr)	8.0

AOM time : The time until peroxide value reached 100 meq/kg at 97.8°C, tr : less than 0.1 mg/100 g

Sitoと逆の傾向が認められた。Jeongの*P. koraiensis*についての報告⁵⁾とステロール総量及び各ステロールの組成はよく一致した。なお、USM中のステロール量はいずれの品種も50%前後を示し、品種間の相違は認められなかった。

3・7 リン脂質組成

*P. koraiensis*のリン脂質組成はPCが最も多く、PEとPIがそれに続く割合であった (Table-4)。この傾向はWagnerらの報告¹²⁾とPCが最大の成分である点においては一致しているが、PIがそれに続く成分という点では相違していた。

*P. armandi*の各リン脂質量は*P. koraiensis*と同様にPC>PE>PIの順序であるが、それぞれの含量は*P. koraiensis*に比べ著しく低い値であった。これは*P. armandi*のAVが22.1と高いことから、リン脂質加水分解が進行している可能性が考えられた。

3・8 トコフェロール量及びAOM試験

トコフェロール (Toc) はいずれの品種も α -Tocと γ -Tocが主成分であった (Table-4)。 α -Tocと γ -Tocの量的な関係は*P. koraiensis*はほぼ等しく、*P. cembra*が α -Toc> γ -Toc、逆に*P. armandi*は α -Toc< γ -Tocという結果であった。

同族体の中で酸化防止力が高いとされる γ -Tocを*P. armandi*が多く含有することと、3品種の中でのAOM

時間が最長であったことが関連している可能性が考えられた。ピノレン酸は特殊な二重結合の配置により、活性メチレン基が1つだけしか存在しない点で、酸化安定性の面でも注目されている。3つの品種共に総 Tocは 30 mg/100 g 台で、他の植物油に比較すると少ない方に属し¹³⁾、IV が大豆油、サフラワー油より高いにもかかわらず、その AOM 値は 8~14 h を示し、大豆油、サフラワー油の AOM 時間 (7.5~16.5 h)¹⁴⁾と大きな差は認められなかった。

本報告の要旨は第 29 回油化学討論会・油化学研究発表会 (平成 2 年 10 月 17 日, 仙台市) において発表した。

終わりに、本研究に当たり試料を提供して頂いた(有)三松の吉原将純氏に深謝します。

[平成 5 年 (1993 年) 12 月 22 日受理]

文 献

- 1) 池田郁男, 若松康三郎, 菅野道廣, 第 46 回日本栄養・食糧学会講演要旨集 p. 47 (1992)
- 2) 村田昌一, 井出 隆, 菅野道廣, 第 46 回日本栄養・食糧学会講演要旨集 p. 27 (1992)
- 3) T. Takagi, Y. Itabashi, *Lipids*, 17, 716 (1982)
- 4) T. M. Jeong, T. Itoh, T. Tamura, T. Matsumoto, *Lipids*, 9, 921 (1974)
- 5) A. Seher, M. Maria, T.S. Ko, *Fette Seifen Anstrichm.*, 79, 203 (1977)
- 6) TH. Yoon, K.J. Im, E.T. Koh, JS. Ju, *Nutrition Research*, 9, 357 (1989)
- 7) 日本油化学協会編, “基準油脂分析試験法” 1.1.5.2 a-83 ; 1.1.3.3-71 ; 2.4.5.1-71 ; 2.4.3.1-71 ; 2.4.1-83 ; 2.4.12-86 ; 2.4.20.2-77 ; 2.4.21.2-73 ; 5.3.3.1-86 ; 2.4.31-86 ; 2.4.28.1-81
- 8) T. Kaneda, A. Nakajima, K. Fujimoto, T. Kobayashi, S. Kiriya, K. Ebihara, T. Innami, K. Tsuji, E. Tsuji, H. Shinma, *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, 26, 497 (1980)
- 9) Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives (IUPAC) 2. 210
- 10) J. Folch, M. Lees, G.H.S. Stanley, *J. Biol. Chem.*, 226, 497 (1957)
- 11) F.H. Mattson, *J. Lipid Reserch*, 4, 392 (1963)
- 12) H. Wagner, P. Wolff, *Fette Seifen Anstrichm.*, 66, 425 (1964)
- 13) A.P. Carpenter, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 56, 668 (1979)
- 14) 阿部芳郎, “油脂・油糧ハンドブック” 幸書房 (1988) p. 333