

はとむぎ脂質の研究

吉田 治郎*・竹下 安日児**

Studies on Lipid of Coix Ma-yuen (Pearl Barley)

By Haruo Yoshida* and Yasuhiko Takeshita**

Synopsis: The lipids of husk and bran separated from Coix Ma-yuen by industrial process were investigated. The lipids were extracted with n-hexane by Soxhlet's extractor. The fatty acid composition of the lipid was determined by GLC. Unsaturated ones ($C_{18:1}$, $C_{18:2}$, $C_{18:3}$) in total fatty acids were 85.3% in husk and 86.7% in bran, and the main component was oleic acid (husk: 57.9%, bran 60.0%). Saturated ones, $C_{14:0}$ ~ $C_{20:0}$ and $C_{22:0}$ were also measured. Sterols in unsaponifiable matter were fractionated by TLC and isolated by GLC.

The main component was β -sitosterol (bran: 73.3%, husk: 55.8%). The others were campesterol, stigmasterol, isofucosterol, 7-stigmasterol and avenasterol.

The unsaponifiable matter was clean up with digitonin column chromatography in order to remove the sterols. After the purification, the tocopherols were estimated by GLC, with n-dotriacontane as an internal standard. As a result, α -tocopherol and δ -tocopherol were identified.

The content of α -tocopherol in husk lipid, namely 46.5 mg/100 g was larger than 2.5 mg/100 g in bran lipid, and corresponding δ -tocopherol was 25.8 mg/100 g, 1.6 mg/100 g respectively.

要旨: イネ科の植物である「はとむぎ」の脂質成分の同定を行なうために、工業的に「はとむぎ」を^{モミガラ}（husk）と糠（bran）とに別けて、それぞれからヘキサンにより中性脂質を抽出した。脂質は常法によってケン化し、不けん化物と混合脂肪酸とを得た。混合脂肪酸はメチルエステルとしたのち GLC 分析を行った。全脂肪酸のうち不飽和脂肪酸は、モミガラが85.3%、ヌカが86.7%で、その主成分は $C_{18:1}$ でそれぞれ 57.9%、60.0%であった。飽和脂肪酸としては $C_{18:0}$ 、 $C_{18:0}$ 、 $C_{20:0}$ および $C_{22:0}$ が認められた。不けん化物については、TLC により分画し、ステロール区分について GLC 分析を行った。また TLC-FID（イヤトロスキヤン）による分離、分析も行った。

ステロールの主成分は β -シトステロールで、モミガラとヌカについてそれぞれ55.8%と73.3%であった。その他カンペステロール、スチグマステロール、イソファコステロール、7-スチグマステロール、アベナステロールなどが認められた。

トコフェロール類については、ジギトニンカラム法により不けん化物中のステロール類を除去したのち、n-ドトリアコンタンを内部標準物質として GLC で定量した結果、モミガラの脂質では α -トコフェロール 46.5 mg/100 g、 δ -トコフェロール 25.8 mg/100 g で、ヌカ脂質のそれぞれ 2.5 mg/100 g と 1.6 mg/100 g と比較して顕著な差が認められた。

1. 緒 論

「はとむぎ」は学名が Coix Ma-yuen, 英名が Job's tears, Adley そして Pearl barley など、イネ科の一年生の植物である。東南アジア原産の多年生の「じゅずた

ま」Coix Lachryma-Jobi L の栽培種で、古くからインドや中国で食用および薬用として植えられている。本邦でも「はとむぎ」種の果被と子被を除去した胚乳（ヨクイニン）をもっぱら煎薬、漢方薬として利用されてきた。しかし近年、精白「はとむぎ」が高タンパクで高脂肪であることから、栄養バランスのとれた加工食品の製造原料として見直され中国等からの輸入と相まって、岡山県や大分県などで国産「はとむぎ」として栽培されている。漢方薬としての薬用効果については、従来薬理学的研究報告^{1),2)}が多く、かなり解明されている。しかしそ

*工学部化学教室, 教授
Professor, Chem. Lab. Dept. Engin.

**工学部化学教室, 教授 工学博士 技術士
Professor, Chem. Lab., Dr. of Engin.,
Consulting Engin.

の脂質については、小原³⁾、Gray⁴⁾、桑田⁵⁾らの報告があるが、他にほとんど報告がない。

著者らは生化学的見地からも重要である脂質中の脂肪酸と不ケン化物中のステロールおよびトコフェロールについて TLC, GLC および TLC-FID (イアトロスキャン) などを用いて従来の報告よりも精度の高い分析法により、組成の百分率を求めると共に原種である神奈川県産の「じゅずたま」脂質との比較、また「はとむぎ」のモミガラ (husk) およびヌカ (bran) のそれぞれから抽出した脂質についても検討し、新しい知見を得た。

2. 実験および結果

2.1 試料および脂質の抽出

分析に用いた試料は、すべて本邦産の自然乾燥したもので、岡山県産の「はとむぎ」(水分: 9.6%) と神奈川県産の「じゅずたま」については、殻つきそのままコーヒールで粉碎し、ソックスレー抽出器により *n*-ヘキサン抽出し中性脂質を得た。その収率は「はとむぎ」油分が6.1%, 「じゅずたま」油分は4.8%であった。また大分県産の「はとむぎ」については、工業的に製造したモミガラおよびヌカ (共に水分は12.3%) 別にソックスレー抽出器により *n*-ヘキサン抽出して中性脂質を得た。その収率は、モミガラ油分が6.9%, ヌカ油分は12.4%であった。

抽出したそれぞれの脂質の特数を Table 1 に示す。

つぎに抽出した脂質は、それぞれ日本油化学協会の基準分析法⁶⁾に従い、エタノール性水酸化カリウム溶液でケン化したのち、エーテル抽出によって不けん化物を得た。

不けん化物の収率は、岡山県産のものは2.3%, 「じゅずたま」が1.8%であった。また大分県産のものについては、モミガラ脂質について13.8%, ヌカ脂質については5.8%であった。

水層 (石ケン液) は、酸性にしたのちエチルエーテル

で抽出し、それぞれの混合脂肪酸を得た。

2.2 GLC による脂肪酸組成

2.1 によって調製したそれぞれの混合脂肪酸について、三フッ化ホウ素メタノール法⁷⁾によりメチルエステル化し GLC により脂肪酸組成を同一条件の標準物質との比較により求めた。

GLC は FID を付した島津 GC-7AG 型を使用した。カラム、充てん剤および分析条件はつぎのとおりである。

カラム: 3 mmφ × 2 m ガラスカラム

充てん剤: Ethylene glycol adipate (EGA)

60~80 mesh, 15% Neopak 1A

分析条件: キャリアガス (N₂) 80 ml/min

水素; 0.6 kg/cm², 空気0.5 kg/cm²

カラム温度 180°C

データ処理には島津クロマトパック R1A 型インテグレータを使用した。

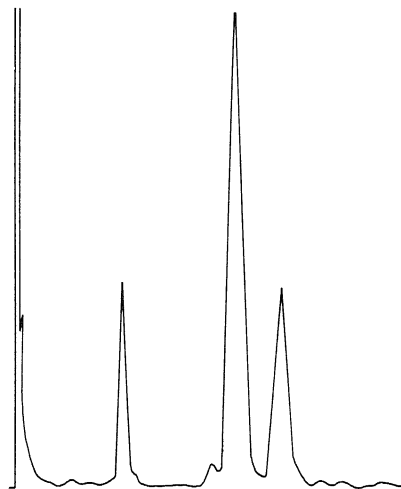


Fig. 1 GLC of fatty acid (methyl ester) in lipid of Pearl barley

Table 1 Properties of lipid.

Items		AV		IV	SV	POV	n _D ²⁰
		P.P.	A.B.-6B				
Samples							
Coix Ma-yuen (Prod.: OKAYAMA)		7.8	7.3	90	186	7.1	1.4717
Coix Ma-yuen (Prod.: OHITA)	bran	4.6	—	100	192	19	1.4717
	husk	—	—	102	193	20	1.4719

Table 2 Fatty acid compositions of lipids (%)

Fatty acid Samples	C _{14:0}	C _{16:0}	C _{16:1}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	C _{20:0}	C _{20:1}	C _{22:0}
Coix Ma-yuen (Prod.: OKAYAMA)	0.1	12.0	Tr	2.1	58.6	26.2	0.3	0.4	0.2	Tr
Coix Lachyrma-Job L (Prod.: KANTO)	0.1	13.2	Tr	2.0	62.1	21.7	0.3	0.3	0.2	Tr
Coix Ma-yuen (Prod.: OHITA)	bran	0.1	11.5	0.1	1.1	60.0	26.4	0.3	0.2	0.2
	husk	0.1	12.6	0.1	1.2	57.9	26.6	0.8	0.2	0.3

Fig. 1 にクロマトグラムの一例を, **Table 2** に脂肪酸組成を示した。

2.3 TLC による不けん化物の分画

不けん化物については, 油化学協会ガスクロデーター小委員会の分析法⁸⁾により, Wakogel-B10 を吸着剤として 20 cm × 20 cm のガラス板に厚さ 0.5 mm の薄層を作り, 約 110℃ で 2 時間活性化した薄層板の下部から 2 cm の位置を原線として, 2.1 で調製した不けん化物のクロホルム溶液を帯状にスポットし, *n*-ヘキサン-エチルエーテル (70 : 30 vol/vol) を展開剤としてストップラインまで展開した。風乾後ローダミン 6G エタノール溶液を噴霧し UV (360 nm) 下で展開区分を確認したところ, 4 区分に分画された。その一例を **Fig. 2** に示す。同一条件で標準物質の TLC と比較同定したのち, ステロール区分をかきとり, エチルエーテルで抽出し, GLC で組成をしらべた。

GLC のカラム, 充てん剤および分析条件はつぎのとおりである。

カラム: 3 mmφ × 2 m ガラスカラム

充てん剤: Silicone OV-1 60~80 mesh, 2%

Chromosorb W AW DMCS

分析条件: キャリアガス (N₂) 80 ml/min

水素 0.6 kg/cm², 空気 0.5 kg/cm²

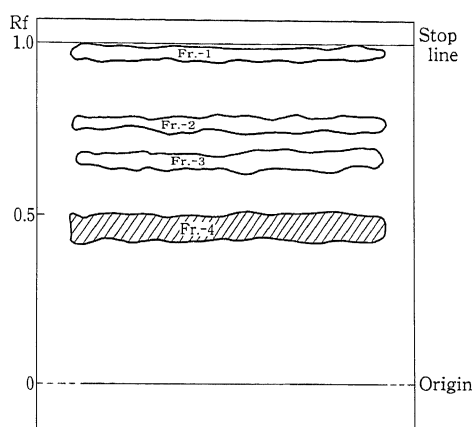
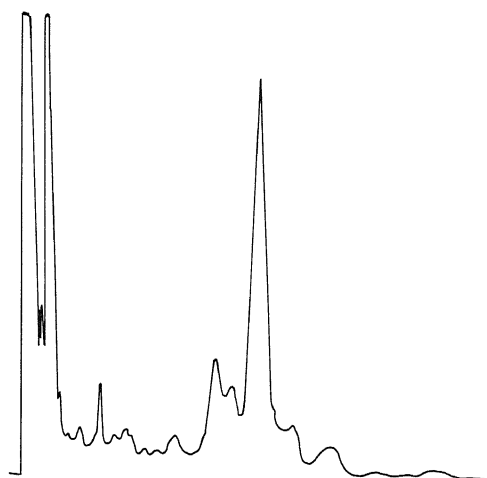
カラム温度 260℃

Fig. 3 に全不けん化物の GLC によるクロマトグラムの一例を, **Table 4** にはそれぞれの試料から得られた不けん化物中のステロール区分の成分組成を示した。

2.4 不けん化物の TLC-FID (イアトロスキャン)

分析

2.3 の TLC によって分画される 4 区分のそれぞれの含有率を TLC-FID 装置により求めた。使用した TLC-FID 装置はヤマトロンのイアトロスキャン TH-10 で, 使用ロッド, 展開剤および分析条件はつぎのとおりである。ピーク面積は島津クロマトパック R1A を接続して

**Fig. 2** Preparative TLC of USM in lipid.**Fig. 3** GLC of USM in lipid.

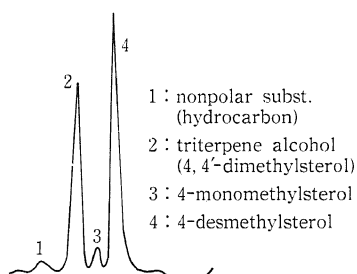
算出した。

石英ロッド: クロマロッド-S

展開剤: *n*-ヘキサン・エチルエーテル・ギ酸
(70 : 30 : 2 vol/vol)

Table 3 4-Desmethylsterol and triterpene alcohol compositions of lipids (%)

Components		Campesterol	stigmasterol	β -Sitosterol	isofucosterol	7-stigmasterol	avenasterol
Sample							
Coix Ma-yuen (Prod.: OKAYAMA)		15.0	9.0	72.1	0.8	2.8	0.3
Coix Lachryma-Job L (Prod.: KANTO)		13.7	9.9	72.7	0.6	2.1	1.0
Coix Ma-yuen (Prod.: OHITA)	bran	12.4	8.4	73.3	1.1	4.1	0.7
	husk	10.8	8.7	55.8	11.9	10.4	2.4

**Fig. 4** Chromatogram of USM by TLC-FID (Iatroscan).**Table 4** Compositions of four fractions (Fr.-1~Fr.-4) in USM by TEC-FID (Iatroscan)

Fractions		Fr.-1	Fr.-2	Fr.-3	Fr.-4
Samples					
Coix Ma-yuen (Prod.: OHITA)	bran	2.5	19.4	8.9	69.3
	husk	8.4	18.2	9.4	63.5

分析条件: 水素 125 ml/min, 空気 2 l/min

スキャンスピード 4

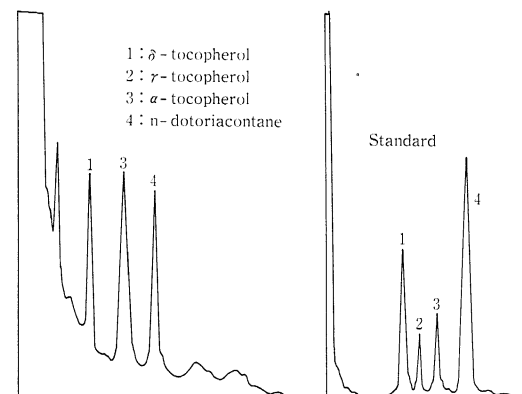
全不けん化物のクロロホルム溶液の0.5 μ l をクロマトロッド-Sの原点にスポットし、展開液中でロッドの100 mmの位置まで展開した。風乾後 FID で分析した。

クロマトグラムの一例を **Fig. 4** に、不けん化物中の各区分の含有率を **Table 4** に示した。

2.5 トコフェロールの GLC による定量

不けん化物中に含まれるトコフェロールを GLC により定量するためには、定量を妨害するステロール類を除去しなければならないので、勝井⁹⁾らのジギトニンカラム処理法により、*n*-ドトリアコンタンを内部標準物質として GLC 分析を行った。

ジギトニンカラムは、セライト-545の10 g にジギトニン 0.6 g を水10 g で加熱溶解して加え、よく混合する。

**Fig. 5** Chromatogram of tocopherols in unsaponifiable matters that were clean up with digitonin column process (GLC).**Table 5** Tocopherol contents in lipids of Coix Ma-yuen (mg/100 g)

Components		α -tocopherol	β - or γ -tocopherol	δ -tocopherol
Samples				
Coix Ma-yuen (Prod.: OHITA)	bran	2.5	—	1.6
	husk	46.5	—	25.8

その3 g を *n*-ヘキサンを用いて、12 mm ϕ \times 150 mm のかさ色ガラス管に流し込んだものである。

一定量の脂質から得られたそれぞれの不けん化物の *n*-ヘキサン溶液をジギトニンカラムに流し込み、溶出した *n*-ヘキサン溶液を減圧蒸留したのち、その残留物を *n*-ドトリアコンタンの *n*-ヘキサン溶液 (0.50 mg/ml) 1.00 ml に溶解し GLC 試料とした。ジギトニン処理は3回繰り返した。

Fig. 5 にそのクロマトグラムの一例を、また **Table 5** には定量結果を示した。

3. 考 察

Table 3 に示したように、全脂肪酸中の不飽和脂肪酸の含有率は、大分県産の「はとむぎ」のモミガラで85.3%、ヌカでは86.7%であり、その主成分は $C_{18:1}$ (オレイン酸) でそれぞれ57.9%、60.0%である。岡山県産の「はとむぎ」と神奈川県産の「じゅずたま」も含めて、不飽和脂肪酸は、 $C_{18:1}$ が 57.9~62.1%、 $C_{18:2}$ が21.7%~26.6%そして $C_{18:3}$ が0.3~0.8%であり、桑田⁵⁾の化学分析による脂質中の脂肪酸組成が $C_{18:1}$ の71.9%を主体として $C_{18:2}$ の11.7%、 $C_{18:0}$ の11.7%、 $C_{18:0}$ の4.5%からなるグリセリドであるとの報告とは顕著な差が認められたが、小原³⁾、Gray⁴⁾の報告では、 $C_{16:0}$ が 14.6~15.8%、 $C_{18:0}$ が1.1~1.7%、 $C_{18:1}$ が49.3~59.0%、 $C_{18:2}$ が22.7~33.7%そして $C_{18:3}$ が Tr~0.5%とあり、著者らの結果と比較して大きな差がなかった。なおモミガラとヌカにおける中性脂肪酸組成においては両者に特に差が認められなかった。飽和脂肪酸としては、 $C_{16:0}$ (パルミチン酸)、 $C_{18:0}$ (ステアリン酸)のほか、 $C_{20:0}$ (アラキニン酸) および $C_{22:0}$ (ベヘン酸) が検出された。

「はとむぎ」脂質中の不けん化物については、TLCで4区分に分画されるが、フラクション1は、炭化水素類、フラクション2は、4,4'-ジメチルステロール類(トリテルペンアルコール)、フラクション3は、4-モノメチルステロール類、そしてフラクション4が4-デスメチルステロール類で、**Table 4**はフラクション4を分取してGLC分析した結果である。表から明かなように、ステロール主成分は、 β -シトステロールで大分県産の「はとむぎ」はモミガラでは55.8%、ヌカでは73.3%であり、他のステロールとして、カンベステロール、スチグマステロール、イソファコステロール、7-スチグマステロールおよびアベナステロールの存在が認められた。モミガラとヌカとのステロール組成には大きな差がみられた。岡山県産の「はとむぎ」および神奈川県産の「じゅずたま」中の組成からみて、従来「はとむぎ」脂質中の不けん化物は β -シトステロールであると報告³⁾されているが、実験結果から普通のイネ科植物の代表的なステロール組成であることが明らかになった。

TLC-FID (イヤトロスキヤン)を用いて定量した不けん化物中の1~4の各フラクションについて、それぞれの含有率は、**Table 4** からフラクション1についてはモミガラとヌカではかなりの差がみられるが、他のフラク

ションについては、モミガラとヌカとに大きい差異は認められなかった。

トコフェロールの GLC 分析では、不けん化物中のステロールが定量の妨害をすることがあるので、不けん化物中のステロールおよびその他を除去するために TLC とジキトニンカラム法を併用することが望ましいが、本実験では、ジキトニンカラム法のみにより、それぞれの試料につき3回溶出のくり返しを行って調製した。

Table 5 から明かなように、「はとむぎ」脂質中の α -トコフェロールと δ -トコフェロールが検出され、 β -および γ -トコフェロールは認められなかった。含有量はモミガラ脂質では α -トコフェロールが 46.5 mg/100 g、 δ -トコフェロールが25.8 mg/100 g で、ヌカ脂質については、それぞれ 2.5 mg/100 g と 1.6 mg/100 g であった。なお α -トコフェロール、 δ -トコフェロール共モミガラとヌカの両方で非常に大きな差が認められるので、この種の他の植物種子も含めてモミガラとヌカ脂質におけるトコフェロールの含有比について、また不けん化物中の TLC 区分の1~3のフラクションについても今後検索する。

謝辞 終わりに本研究にあたり「はとむぎ」および「じゅずたま」試料の提供を頂いた本学部機械工学科大八木光治教授、東京農業大学相沢孝亮先生および柳田藤治博士、日本肥料株式会社森山真明氏、三和酒類株式会社和田昇社長らに深く感謝する。

本研究の要は日本化学会第43年会(1981年4月)および第20回油化学研究発表会(1981年9月)において講演した。

(原稿受付 1982年9月24日)

文 献

- 1) 羽野・大津, 薬誌, **79**, 1412 (1959)
- 2) 羽野・大津, 薬誌, **80**, 11118 (1960)
- 3) 小原哲二郎ら, 日本農芸化学会講演発表(昭和22年3月29日): 小原哲二郎, “雑穀—その科学と利用” 樹村房(東京) p. 391 (1981)
- 4) J. R. Gray, Fatty acids from Certain Andropogoneae, Phytochemistry, **11**, 1192 (1972)
- 5) 桑田 勉, 薬誌, **59**, 560 (1939)
- 6) 日本油化学協会編, “基準油脂分析試験法” 丸善 (1971) 2.4.10-71
- 7) ibid. 2.4.20.2-77
- 8) 田村利武ら, 油化学, **30**, 307 (1981)
- 9) 勝井五一郎ら, 栄養と食糧, **27**, 329 (1974)