

野菜類の脂質成分に関する研究（第19報）

——セリの脂質について——

北 村 光 雄

は じ め に

セリはアジア原産の多年生草本で、川、沼、田ぼなどの水湿地にはえる野生種と水田に栽培されるものがある。野生のセリはたけが低く、茎は紫褐色で香りがよい。栽培されたものは茎葉約20cmで、やわらかく香氣にすぐれている。セリは春の七草の一つで、七草がゆに入れられ、吸物、あえ物、鍋物などに用いられる。栽培されたものは普通の野菜と似ているが、ビタミンCは少ない（19mg%）。カルシウムやカロチンは中程度含まれ、ほかの栄養成分はあまり高くない。また精油成分を含むが、特殊芳香成分は精査されていないようである。ミツバゼリについては平尾¹⁾は全草から水蒸気蒸留によって0.0077%の精油を得ており、cryptotaenene²⁾ (C₁₀H₁₆), mitsubene (C₁₅H₂₄) などの特有成分の存在が報告されている。

著者はセリの茎葉部を溶媒抽出し、その脂質成分を調べたので報告する。

実 験 方 法

1. 脂質の抽出

試料は正月用として栽培されたもので、品川区荏原町の八百屋で求めたものである。根部を除き、茎葉部を用いた。脂質の抽出方法は既報³⁾と同様、クロロホルム・メタノール混液（2：1）を用いて抽出した。

2. 脂質の分画・同定および定量

脂質の分画は既報⁴⁾の方法により、中性脂質、糖脂質、リン脂質に分けた。また脂質の同定および定量は既報⁴⁾に準じておこなった。

実験結果と考察

1. 脂質の含量

セリの茎葉部1050gからクロロホルム・メタノール混液で脂質を抽出し、6.2g（0.6%）の黒緑色総脂質を得た。

2. 総脂質のカラムクロマトグラフィー（CMC）による分画

総脂質をケイ酸のCMCにより分画した結果は表1のとおりである。糖脂質およびリン脂質の含量は中性脂質に対し、植物種子油に比べてかなり高い値を示す。

表1 ケイ酸のCMCによる総脂質の分画

区 分	収 量(%)	状 態
中 性 脂 質	33.0	黒 緑 色 半 固 体
糖 脂 質	30.3	黒 色 半 固 体
リ ン 脂 質	36.2	暗 褐 色 半 固 体

3. 中性脂質区分の検索

(1) 中性脂質区分の薄層クロマトグラフィー（TLC）

この区分の薄層クロマトグラムは図1のとおりである。標準物質との比較、呈色反応、R_f値などから、スポット1はカロチノイド、2はクロロフィル、3はトリグリセリド、4は遊離脂肪酸、5は高級アルコール、6はス

テロール, 7はモノ, ジグリセリド, 8はその他と推定される。またこれらの成分の相対比はデンストメーターで求めた。

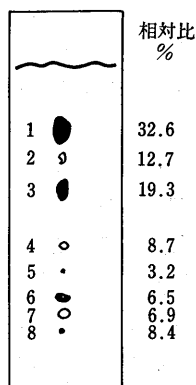


図1 中性脂質区分の薄層クロマトグラム

展開溶媒: 石油エーテル/エーテル/酢酸 (70:30:1)

発色: 50%硫酸

(2)中性脂質区分の加水分解

中性脂質1.48gにメタノール性のN-KOH 15mlを加えて, 2時間湯浴上で煮沸ケン化する。冷却後常法により不ケン化物と脂肪酸に分けた。その収量は表2のとおりである。

表2 不ケン化物および脂肪酸の収量

区 分	収 量(%)	状 態
不ケン化物	53.9	赤 褐 色 固 体
脂 肪 酸	38.6	黒 色 固 体

(3)不ケン化物

この不ケン化物にはTLCにより炭化水素, 高級アルコール, ステロールなどを含むことが推定される。そこで個々の成分の分離と確認を目的として, アルミナによるCMCをおこない, 表3に示すように8つのフラクションに分けた。

(i)フラクション1: この区分はTLCにより炭化水素であることを認めた。ガスクロマトグラフィー (GLC) により, 32種類の炭

表3 不ケン化物のアルミナCMC*

No.	溶 出 溶 媒	溶出量(ml)	収 量(%)
1	石油エーテル	50	7.6
2	〃	100	4.1
3	P + A (95: 5)	100	51.7
4	〃 (90:10)	200	20.4
5	〃 (80:20)	200	8.7
6	〃 (60:40)	100	1.9
7	〃 (20:80)	100	1.2
8	メタノール	100	4.3

* アルミナ 30g, 試料 0.79g

P: 石油エーテル, A: アセトン

表4 フラクション1のGLC*

No.	Rt	組 成(%)	相 当 炭 素 数
1	2.9	0.6	
2	3.2	1.8	
3	3.6	10.2	
4	5.1	0.8	
5	5.9	0.1	
6	6.7	0.7	C ₁₇
7	7.5	0.2	
8	7.8	0.1	
9	8.3	1.8	C ₁₈
10	8.8	73.2	
11	10.0	0.2	C ₁₉
12	10.8	0.5	
13	11.8	1.0	C ₂₀
14	12.5	0.1	
15	13.6	0.3	C ₂₁
16	14.3	0.1	
17	15.3	0.8	
18	15.9	0.1	C ₂₂
19	16.4	0.1	
20	16.9	0.3	C ₂₃
21	17.6	0.1	
22	18.5	0.3	C ₂₄
23	19.2	0.1	
24	19.7	0.3	C ₂₅
25	20.1	1.3	
26	21.6	1.1	C ₂₆
27	22.5	0.1	
28	23.1	0.4	C ₂₇
29	23.7	0.1	
30	24.5	1.2	C ₂₈
31	25.9	0.7	C ₂₉
32	29.3	0.1	C ₃₁

* SE-30, 3%, 140°→260°/5°C

Rt: retention time

化水素を検出した。その結果は表4のとおりで、相当する炭素数は市販（東京化成）の炭化水素C₁₇～C₂₀とリンゴ果皮およびヒエのロウ物質から分離精製した炭化水素C₂₇、C₂₉、C₃₁を標準物質として推定した。この区分にアセトンを加え暖めて溶解し、放冷すると白色の沈殿物が生ずる。これをアセトンから再結したものは融点45～48°Cを示し、この赤外線吸収スペクトルは図2のとおりで、飽和炭化水素である。GLCで分析すると表5のとおりで、C₂₃～C₃₃の飽和炭化水素である。

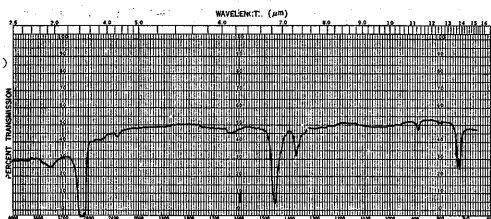


図2 炭化水素の赤外線吸収スペクトル

表5 高級飽和炭化水素区分のGLC※

炭素数	Rt	組成 (%)
23	6.1	0.9
24	7.3	3.0
25	8.5	6.1
26	9.7	9.1
27	11.0	13.8
28	12.3	15.7
29	13.5	19.1
30	14.8	13.0
31	16.0	9.8
32	17.2	5.6
33	18.6	2.0

※ SE-30, 3%, 200°→280°/5°C

(ii)フラクション2：この区分もTLCによりフラクション1と同様炭化水素で、GLCで分析すると6種類の炭化水素を検出した。

(iii)フラクション3：この区分は全不ケン化物の半分をしめ、TLCより炭化水素、高級アルコールの存在が推定される。この区分にアセトンを加えて暖めて溶解したのち、放置すると白色の沈殿を生ずる。この沈殿をアセトンから再結晶し、融点71～73°Cの粉末状白色結晶を得た。この結晶はリーベルマン反応陰性で、赤外線吸収スペクトルは図3を示し、高級アルコールであることを認めた。この結晶のアセチル化物は、GLC分析により表6のように主としてC₂₂、C₂₄、C₂₆の高級アルコールであることを確かめた。この区分の母液部分には不飽和のアルコールが含まれるようであるが、精査しなかった。

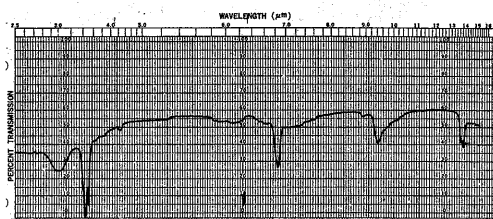


図3 高級アルコールの赤外線吸収スペクトル

表6 高級アルコール区分のGLC※

炭素数	Rt	組成 (%)
21	2.0	+
22	2.6	32.4
23	3.2	+
24	4.0	49.8
25	—	—
26	6.4	12.2

※ SE-30, 3%, 260°C

(iv)フラクション4：この区分はTLCのRf値によりステロールであることが認められる。この区分にアセトンを加え、暖めて溶解したのち放置すると白色の沈殿を生ずる。この沈殿をアセトンより再三再結晶し、光沢のある白色の結晶を得た。融点145~147°Cで、リーベルマン反応は陽性、赤外線吸収スペクトルは図4に示すとおりで、ステロールであることを確認した。この結晶を少量のピリジンに溶解し、無水酢酸を加えて煮沸してアセチル化し、GLC分析した結果は表7のとおりである。

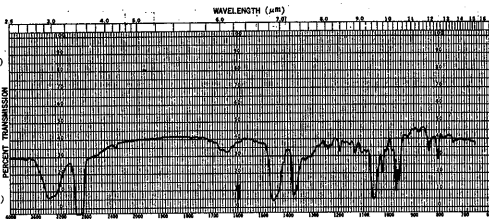


図4 ステロールの赤外線吸収スペクトル

表7 ステロール区分のGLC※

ステロール	Rt	組成(%)
?	7.0	10.6
?	7.8	21.9
?	8.6	37.4
スチグマステロール	11.8	17.0
β-シトステロール	13.8	12.4

※ SE-30, 3%, 260°C, Sample acetate

(v)フラクション5：この区分にアセトンを加え、暖めて溶解して冷却しても沈殿を生じない。またこの区分の1部をアセチル化してGLC分析すると、フラクション4に存在するRt4.5, 7.1の小さいピークのみであった。

(vi)フラクション6~8：これらの区分は赤褐色粘ちような物質で、TLCのRf値は小さく、酸化重合物と考えられる。

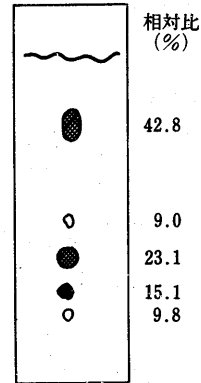


図5 不ケン化物の薄層クロマトグラム

展開溶媒：石油エーテル／エーテル／酢酸 (70:30:1)

発色：硫酸-重クロム酸試薬

以上が不ケン化物成分の検出であるが、各成分の量的な関係をつぎのようにして求めた。すなわち不ケン化物を展開した薄層プレートに、硫酸-重クロム酸試薬を噴霧したのち、加熱炭化し、デンストメーターによりそのスポットの濃度(相対比)を求めると図5のようである。

(4)脂肪酸

中性脂質区分の混合脂肪酸は常法によりメチル化し、GLCにより分析をおこなった。そのクロマトグラムから脂肪酸の組成を求めた結果は表8のとおりである。

表8 中性脂質の脂肪酸組成※

炭素数	Rt	(%)
14:0	1.5	0.5
16:0	2.6	16.4
16:1	3.0	0.5
18:0	4.7	7.8
18:1	5.2	5.2
18:2	6.4	53.5
18:3	8.4	15.9

※ DEGS 15%, 180°C, methylester

4. 糖脂質区分の検索

(1) 糖脂質のTLC

この区分のTLCは図6のとおりである。
大きいスポットは上からジガラクトシルジグ

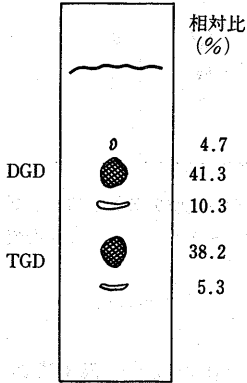


図6 糖脂質区分の薄層クロマトグラム
展開溶媒：クロロホルム／メタノール／水
(65：25：4)
発色： α -ナフトール試薬

これらの糖脂質にそれぞれ5%塩酸を含むメタノールを加えて煮沸分解し、脂肪酸メチルエステルと水溶性部分に分けた。水溶性部分はイオン交換樹脂カラムを通して脱塩し、さらにTMS化して、それぞれGLCで分析をおこなった。脂肪酸の組成は表9のとおりである。水溶性部分のTMS化物はそれぞれガラクトースを検出した。

表9 糖脂質の脂肪酸組成(%)

炭素数	DGD	TGD
16:0	2.3	12.4
16:1	3.4	5.0
17:0	+	0.6
18:0	37.4	5.8
18:1	—	1.6
18:2	2.8	12.8
18:3	53.8	61.4

5. リン脂質区分の検索

(1) リン脂質のTLC

リン脂質の薄層クロマトグラムは図8のとおりである。スポットは5個で、各スポットの呈色は表10のとおりである。ニラなどのリン脂質を標準物質として、スポット1はホスファチジルエタノールアミン(PE)、スポット3はホスファチジルコリン(PC)で、スポット4はリゾホスファチジルエタノールアミン(LPE)、スポット5はリゾホスファチジルコリン(LPC)と推定される。

(2) リン脂質の脂肪酸組成

TLCで分離精製したPEおよびPCを少量のクロロホルムに溶解し、メタノール性の0.4N水酸化ナトリウム溶液を加えて混合し、室温で1時間放置してメチル化した。これをGLCの試料とし、分析した結果は表11のとおりである。

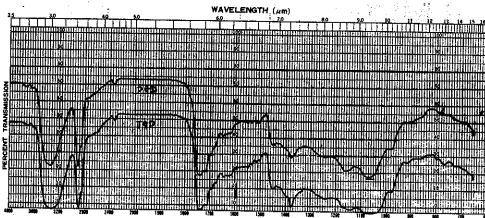


図7 糖脂質の赤外線吸収スペクトル

リセリド(DGD)、つぎのスポットはトリガラクトシルジグリセリド(TGD)であると推定される。

(2) DGDおよびTGDの分離

ケイ酸の再CMCおよび製造的TLCをおこない、DGDおよびTGDを単離した。分離したDGDおよびTGDの赤外線吸収スペクトルは図7のとおりである。 1750cm^{-1} にエステルカルボニルの吸収、 1070cm^{-1} に糖のOHの吸収があり、文献値⁵⁾に一致する。

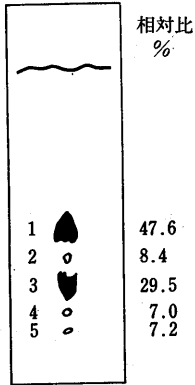


図8 リン脂質区分の薄層クロマトグラム

展開溶媒：クロロホルム／メタノール／水

(65：25：4)

発色：モリブデンブルー試薬

表10 リン脂質のTLCの呈色

試 薬	ス ポ ッ ト No.				
	1	2	3	4	5
モリブデンブルー	+	+	+	+	+
ドラージェンドルフ	—	—	+	—	+
ニンヒドリン	+	—	—	+	—
α-ナフトール	—	—	—	—	—

表11 リン脂質の脂肪酸組成(%)

炭 素 数	PE	PC
16：0	18.6	30.3
16：1	—	—
18：0	5.3	—
18：1	—	—
18：2	61.3	42.0
18：3	11.6	21.3

要 約

1. セリの茎葉部にクロロホルム・メタノール混液（2：1）を加えてミキシングし、脂質を抽出した。その総脂質の収量は0.6%である。

2. 総脂質はケイ酸カラムクロマトグラフィーにより中性脂質，糖脂質，リン脂質区分に分けた。その収量はそれぞれ33.0%，30.3%，36.2%である。

3. 中性脂質区分をアルカリで加水分解し，不ケン化物と脂肪酸に分けた。不ケン化物は53.9%含まれ，炭化水素，高級アルコール，ステロールおよびカロチノイドからなる。また脂肪酸は38.6%含まれ，主としてリノール酸，リノレン酸，パルミチン酸よりなる。

4. 糖脂質区分を検索し，ジガラクトシルジグリセリド，トリガラクトシルジグリセリドが含まれる。

5. リン脂質区分を検索し，ホスファチジルエタノールアミン，ホスファチジルコリンのほかに3種のリン脂質の存在を認めた。

参考文献

- 1) 平尾子之吉；工化，29, 48(1926)
- 2) C.K.Ingold；Annual Rept.(Chem.Soc.)(1927)
- 3) 北村光雄；本誌，第18集(1974)
- 4) 北村光雄；本誌，第22集(1978)
- 5) 伊藤精亮，岡田周三，藤野安彦；農化，48, 431(1974)