

野菜類の脂質に関する研究 (第5報)

—タケノコ脂質のアセトン不溶部について—

北 村 光 雄

は し が き

著者は先にタケノコ油脂の脂肪酸およびケトン化物について報告^{1),2)}したが、タケノコ脂質の構成成分を明らかにする一環として、つづいてアセトン不溶脂質について調べた。このアセトン不溶脂質には高級炭化水素および糖脂質が多量に含まれる。

従来、糖脂質は動物の脳および神経組織に多いセレブシドが主なものであったが、1956年 Carter ら³⁾が小麦粉よりガラクトシルグリセリドを発見し、つづいて高等植物の葉、種子、ソウ類にもセレブシドの存在することが明らかとなった^{4),5)}。

実験材料および方法

1. 試料の調製 既報¹⁾タケノコ脂質29.5gに約10倍量のアセトンを加え、冷暗所に放置すると多量の粘ちょうな褐色沈殿物を生じた。この物質を傾斜分別し、少量のエーテルにとかし、さらにアセトンを加えて再沈殿を行なった。これを濾別して、アセトン不溶脂質2.6g(試料油の8.8%)を得た。

2. 分析方法 リン脂質の定量は Parker ら⁶⁾の方法に、糖脂質の定量は Roe⁷⁾の方法に、窒素の測定はマイクロケルダール法によって実施した。その他のガスクロマトグラフィー、ケイ酸クロマトグラフィー、赤外線吸収スペクトル法などは前報⁸⁾に記載したとおりである。

実験結果および考察

1. アセトン不溶脂質の薄層クロマトグラフィー アセトン不溶脂質のおおよその形態を知るために、未分画のまま、薄層クロマトグラフィーで分析した。展開溶媒はクロロホルム-メタノール-水(65:25:4)およびクロロホルム-メタノール-酢酸-水(65:25:8:4)の2つを使用した。前者がやや良好な結果を与えた。図-1に示すように、全部で10個のスポットが得られ、各スポットの呈色は表-1のとおりである。

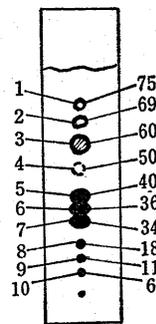


図-1 アセトン不溶脂質の薄層クロマトグラム
左の数字:スポット No.
右の数字:Rf×100

表-1 薄層クロマトグラムの呈色

試 薬	スポット番号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
硫 酸	B	B	V	B	V	V	V	B	V	B
ヨウ素蒸気	+	+	+	-	+	+	+	-	+	-
ニンヒドリン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ドラージェンドルフ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
α-ナフトール	-	-	+	-	+	+	+	-	+	-
モリブデン青	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-

B:褐色 V:紫色

スポット3, 6, 9はモリブデン青試薬に対し陽性で、リン脂質である。しかし卵黄からとったリン脂質よりも発色が薄く、 α -ナフトール試薬でも発色することから、これらのスポットはリン脂質の含量が少なく、糖脂質との混合物のようである。ニンヒドリン試薬やドラーゲンドルフ試薬で発色するスポットがなく、ホスファチジルエタノールアミン、ホスファチジルセリンおよびホスファチジルコリンのようなアミノ脂質、リン脂質が含まれないようである。

2. アセトン不溶脂質の溶媒による分別

アセトン不溶脂質中にエーテル、クロロホルム、メタノールなどに不溶性の物質が見られたので、つぎのように溶媒で分別した。

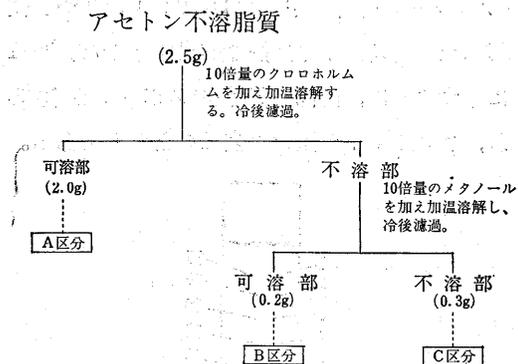


表-2 溶媒分別による各区分の窒素, リン, 糖の含量

区分	N (%)	P (%)	糖 (%)
A	1.10	1.34	6.2
B	1.29	3.84	8.2
C	2.10	4.41	2.3

3. A区分のケイ酸カラムクロマトグラフィーおよび薄層クロマトグラフィーによる分析

A区分の各スポットを精査するために、ケイ酸カラムクロマトグラフィーを行なった。表-3のとおり、クロロホルムとメタノールの混合比を変えて溶出し、8区分に分けた。A分画区分の薄層クロマトグラムは図-3のとおりである。

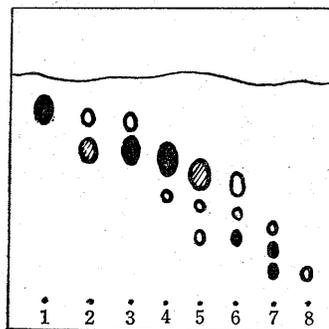


図-3 A分画区分の薄層クロマトグラム

表-3 A区分のケイ酸カラムクロマトグラフィー

No.	溶媒	溶出量 (ml)	収量 (%)
1	CHCl ₃	1,000	3.9
2	C-M (99:1)	1,000	13.0
3	C-M (98:2)	500	13.2
4	C-M (96:4)	500	15.2
5	C-M (90:10)	500	25.8
6	C-M (80:20)	500	8.7
7	C-M (60:40)	500	7.1
8	CH ₃ OH	1,000	4.7

Silicic acid 35g, Hyflosupercel 17g 91.9
 30×310mm Column
 Sample 2.2g

(1) フラクション1の分析 この区分は薄層クロマトグラフィーで単一のスポットを与え各種の呈色試薬およびRf値から炭化水素である。また赤外吸収スペクトルは図-4のとおり、

溶媒分別による各区分の薄層クロマトグラムは図-2に、窒素, リン, 糖の含量は表-2に示すとおりで、糖脂質はA, B区分に集積しているようである。



図-2 溶媒分別による各区分の薄層クロマトグラム

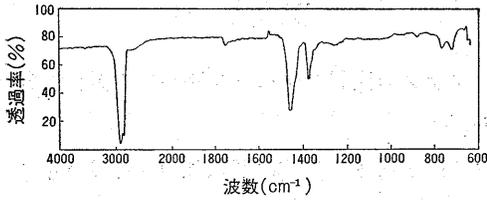


図-4 フラクシオン1の赤外吸収スペクトル

2,850~2,970 cm^{-1} に強い吸収があり, 1,460 cm^{-1} , 1,375 cm^{-1} にも吸収を示すことから炭化水素である。この物質をガスクロマトグラフにより, 300°Cで, アスフェルテンを固定相にしたカラムでも分離されなかったことから相当分子量の大きな炭化水素と考えられる。

(2) フラクシオン2の分析 この区分は薄層クロマトグラムで見ると混合物であるので, さらに純粋にするため再カラムクロマトグラフィーを行なった。最初の溶出区分からフラクシオン1と同様の炭化水素が得られた。つぎの区分には図-5に示すような赤外吸収スペクトルが得られ, これをケン化およびメチル化し, そのガスクロマトグラムからパルミチン酸のピークを得た。終りの溶出区分から α -ナフトール試薬に陽性の物質を得た。少量でこれ以上精査

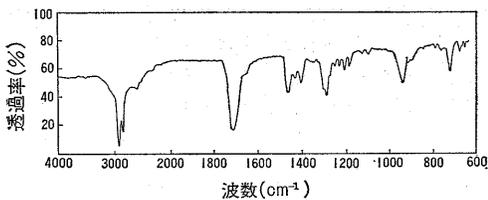


図-5 フラクシオン2より得た脂肪酸の赤外吸収スペクトル

しなかったが, 糖脂質と考えられる。

(3) フラクシオン3の分析 この区分も上記と同様再カラムクロマトグラフィーを行ない, 図-6に示す薄層クロマトグラムを得た。b, c, d 区分についてそれぞれ, Dawson⁹⁾, 橋本ら¹⁰⁾, 小原ら¹¹⁾の方法にならい, 1部は緩やかな酸水解, 1部は緩やかなアルカリ水解処理を行な

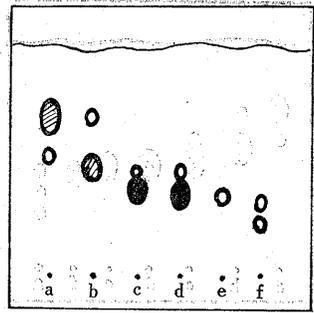


図-6 フラクシオン3の再カラムによる薄層クロマトグラム

った。その結果, 酸およびアルカリ水解とも, b区分から脂肪酸としてパルチミン酸, c区分からパルチミン酸およびステアリン酸, d区分からパルチミン酸およびベヘニン酸を検出した。また水溶部分にイオン交換樹脂を用い, 脱塩してからペーパークロマトグラフィーを行なった。図-7のようなペーパークロマトグラムを得たが, 標準物質の糖に相当するものは得られなかった。さらにこの加水分解物のトリメチルクロロシランエーテル化物のガスクロマトグラフィー¹²⁾からガラクトースの小さいピークを与

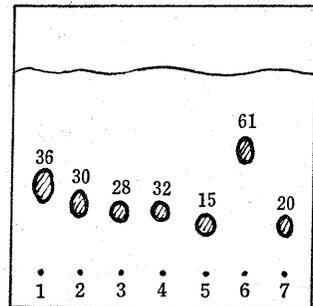


図-7 糖類のペーパークロマトグラム

1: グルコース 2: ガラクトース
3: フラクトース 4: マンノース
5: イノシトール 6: アラビノース
7: 加水分解物
展開溶媒: プタノール-ピリジン-水 (6:4:3)
発色: アンモニア性 AgNO_3

えた。このことからこの区分にはガラクトシドが存在する。

(4) フラクシオン4, 5の分析 再カラムク

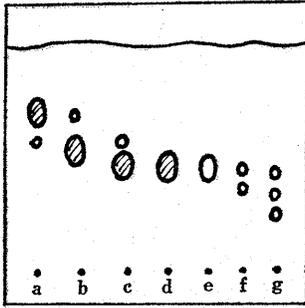


図-8 フラクション4,5の再カラムクロマトによる薄層クロマトグラフィー

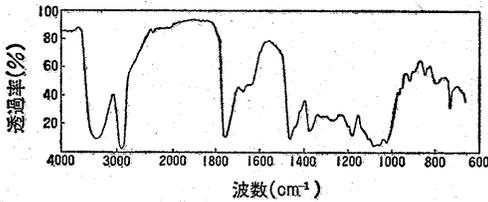


図-9 フラクション4から得た糖脂質の赤外吸収スペクトル

ロクトグラフィーの結果、図-8に見るような区分が得られた。このd区分の赤外吸収スペクトルは図-9のとおりである。この糖脂質を緩やかな酸水解を行ない、パルミチン酸、ガラクトースを検出した。

(5) フラクション6, 7, 8の分析 薄層クロマトグラフィーの結果、Rf値が小さく、アニスルアルデヒド試薬、 α -ナフトール試薬に陽性、モリブデン青試薬、アントロン試薬では不鮮明、などから糖脂質およびリン脂質が少量ずつ混在するようである。またステリン反応も陽性である。試料少量でこれ以上検索しなかった。

要 約

タケノコ脂質のアセトン不溶部の成分を調べた。

- (1) アセトン不溶脂質は試料油の8.8%である。
- (2) この脂質中には高級炭化水素、糖脂質が多量に含まれ、このほかにリン脂質、高級アルコール、ステリンなどが含まれている。
- (3) 糖脂質はパルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸からなる高級脂肪酸とガラクトースおよび構造不明の糖からなる糖脂質である。
- (4) リン脂質は少量で、ホスファチジルエタノールアミン、ホスファチジルコンが含まれないようである。

参 考 文 献

- 1) 北村ら; 本誌, 第8集(1964)
- 2) 北村; 本誌, 第9集(1965)
- 3) C. E. Carter, et al.; J. Am. Chem. Soc., 78, 3735(1956)
- 4) C. F. Allen and P. Good et al.; J. Am. Oil Chemist's Soc., 42, 610(1965)
- 5) 野田; 化学と生物, 4, 543(1966)
- 6) F. Pavker, et al.; J. Lipid Res., 6, 455(1965)
- 7) Roe, J. Biol. Chem., 212, 335(1955)
- 8) 北村; 本誌, 第12集(1968)
- 9) R. M. C. Dawson; Biochem. J., 75, 45(1960)
- 10) 橋本ら; 農化, 40, 336(1966)
- 11) 小原ら; 農化, 43, 91(1969)
- 12) Yamakawa, S. et al.; Japan, J. Exptl. Med., 34, 33(1964)