

野菜類の脂質成分に関する研究(第10報)*

—プリンスメロンの脂質について—

北村 光雄

はじめに

プリンスメロンはマクワウリの甘味、香り肉質などを改良するために、マクワウリと露地メロンの交配によつて作られたものである。このほか交配種にはニューメロン、ルキシーメロンなどがある。マクワウリおよびメロン類は全国いたるところ栽培され、主産地は愛知、千葉、茨城、神奈川などである。水分が多く(約94%)、糖質が約4%で、ブドウ糖、ショ糖、果糖からなっている。ビタミンCは20mg%，カロチンなども少量含まれる。

著者は先に、タマネギ、タケノコ、ダイコンなどの野菜類の脂質、とくに野菜の可食部について研究を進めてきた。今回はプリンスメロンの脂質について報告する。

実験方法

1. 脂質の抽出

試料は茨城(北浦)産のプリンスメロンである。メロンを2つ割りにして、さじで種子の部分を除いた。果肉の部分はあらく切り、これをミキサーに入れ、クロロホルム、メタノール(1:1)混液を2倍量加えて1分間ミキシングし、これをブネルロートを用いて吸引濾過する。残渣はミキサーのコップに戻し、クロロホルム、メタノール混液を加え、ミキシングして脂質を抽出すること3回行なつた。得られた抽出液は水洗後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、溶媒を留去して脂質を得た。

また種子の部分は水洗し、乾燥して風乾状態にしてから粉碎し、クロロホルム・メタノール(1:1)混液で1晩冷浸漬し、濾過する。残渣はさらにクロロホルム・メタノール混液で3回冷抽出を行ない、その後の操作は果肉の場合と同様処理して脂質を得た。

2. 脂質のケイ酸カラムクロマトグラフィー

坂田ら¹⁾の方法に従い、全脂質のケイ酸カラムクロマトグラフィーを行なつた。すなわち、26×200mmのケイ酸カラム(マリンクロットシリカゲル50g)に果肉の油分(2g)を負荷し、500mlずつのクロロホルム、アセトン、メタノールで順次に溶出すると、全脂質は溶媒順に中性脂質、糖脂質およびリン脂質に分別される。また種子の油分(5g)についても同様の分別を行

* Studies on the Lipid of Vegetable (Part 10)
—On Lipid of Prince melon (Cucumis melo Linn)—

なつた。

3. 分析法

薄層クロマトグラフィー (TLC), ガスクロマトグラフィー (GLC) および赤外線吸収スペクトルは前報²⁾に準じて行なつた。複合脂質の加水分解物におけるペーパークロマトグラフィー (PPC) は小原, 宮田³⁾の方法に, リン脂質の定量は Parker ら⁴⁾の方法に, 糖の定量は Roe⁵⁾の方法によつた。

4. リン脂質の標品

ホスファチジルコリン, ホスファチジルエタノールアミンは鶏卵黄から Pangborn⁶⁾の方法により調製し, TLC で精製して標品とした。

実験結果と考察

1. 脂質の含量

メロンの果肉から抽出した油分は黒緑色の半固体で, 種子からの抽出物は淡黄褐色液状である。これらの抽出物の収量は表1のとおりである。

表 1 脂質の収量

		材 料	脂 質	収 量
果 種	肉	950 g	2.2 g	0.2%
	子	21	5.0	23.8

2. 全脂質の CMC による分画

全脂質を中性脂質, 糖脂質およびリン脂質に分離するため, ケイ酸カラムクロマトグラフィーを行なつた。その収量は表2のとおりで, 果肉部分のリン脂質, 糖脂質はきわめて多い。

表 2 CMC による収量 (%)

区 分	果 肉	種 子
中 性 脂 質	44.0	93.0
糖 脂 質	10.4	2.6
リ ン 脂 質	45.8	3.5

3. 中性脂質区分の検索

(1) 中性脂質の TLC

中性脂質区分の薄層クロマトグラムは図1のとおりである。大部分がトリグリセライドで, 炭化水素, ジ, モノグリセライド, ステロールなどから構成されていることが推定される。

(2) 不ケン化物・脂肪酸の定量

中性脂質に1N-メタノール性水酸化カリウム溶液を加えてケン化し, 常法により不ケン化物と脂肪酸を分離してその収量から含有量を求めると表3のとおりである。果肉部分の不ケン化物

は著しく多い。

(3) 脂肪酸組成

果肉および種子の中性油脂について、その構成脂肪酸の検索を、それぞれの油脂の混合脂肪酸メチルエステルを調製して、ガスクロマトグラフィー分析を行なった。その結果は表4のとおりで、両者の脂肪酸組成は著しく異にしている。果肉の部分には脂肪酸の種類も多く、16:1, 18:3の脂肪酸が多いことである。

(4) 不ケン化物

不ケン化物の薄層クロマトグラムは、図2のとおりで、そのRf値、呈色反応などにより、HCは炭化水素、FAは遊離脂肪酸、Sはステロールと推定される。

果肉の油分について、ジギトニン法⁷⁾によりステロールの含有量を定量した結果は6.3%であった。このジギトニドを分解し、ステロー

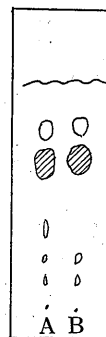


図1 中性脂質区分の薄層クロマトグラム
試料：A果肉、B種子
展開溶媒：石油エーテル/エーテル/酢酸 (70:30:1)
発色：50%硫酸

表3 不ケン化物・脂肪酸の収量

	果 肉	種 子
不 ケ ン 化 物	66.4%	6.5%
総 脂 肪 酸	28.5	83.1

表4 中性油脂の脂肪酸組成 (%)

脂 肪 酸	果 肉	種 子
14:0	0.6	—
16:0	8.6	10.9
16:1	13.7	—
17:0	0.9	—
18:0	1.9	4.4
18:1	14.2	16.1
18:2	29.5	68.8
18:3	30.5	—

ルを回収して、GLCによる分析の結果は表5のとおりで、大部分はβ-シトステリンとスチグマステンよりなる。

4. 糖脂質区分の検索

(1) TLCによる分離

この区分の薄層クロマトグラムは図3のとおりで多数個の糖脂質が推定される。それぞれの糖脂質の含有量は、20×20cmの薄層プレートにより分離し、そのバンドをかきとり、極性溶媒で抽出して、その重量から求めた。その結果は表6のとおりである。

(2) 糖脂質の構成成分

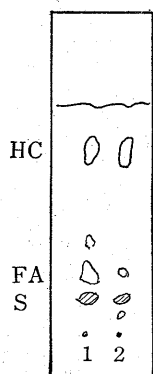


図2 不ケン化物の薄層クロマトグラム

試料: 1 果肉, 2 種子
 展開溶媒: 石油エーテル/
 エーテル/酢酸 (70 :
 30 : 1)
 発色: 50%硫酸
 HC: 炭化水素
 FA: 遊離脂肪酸
 S: ステロール

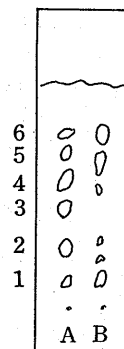


図3 糖脂質区分の薄層クロマトグラム

試料: A 果肉, B 種子
 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

表5 果肉中のステロール

	Retention time	RRT	組成 (%)
コレステリン	17.0	1.00	—
カンペステリン	23.0	1.35	5.4
スチグマステリン	25.0	1.47	41.0
β -シトステリン	28.4	1.67	53.6

RRT: 相対保持時間
 カラム: 3%-SE30, 温度: 250°C

表6 各区分の収量 (%)

スポット No.	果 肉	種 子
1	7.0	15.4
2	18.2	2.5
3	35.3	—
4	23.1	3.1
5	9.0	32.0
6	6.5	46.9

果肉のフラクション3からメタノールより白色の沈殿を生じた。この沈殿を再三クロロホルム、メタノール混液より再結晶を行ない、融点260°Cの白色固体を得た。この結晶はクロロホルムに溶解、アセトンに不溶、TLCのRf値は0.58、50%硫酸で紫色に呈色する。この結晶の赤外線吸収スペクトルは図4に示すとおりで、1740cm⁻¹にアシルステロールグルコシドのエス

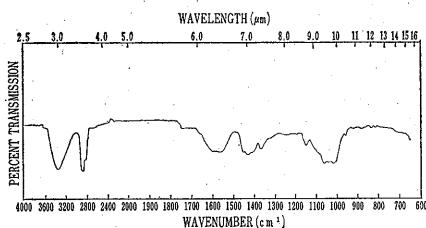


図 4 糖脂質の赤外線吸収スペクトル

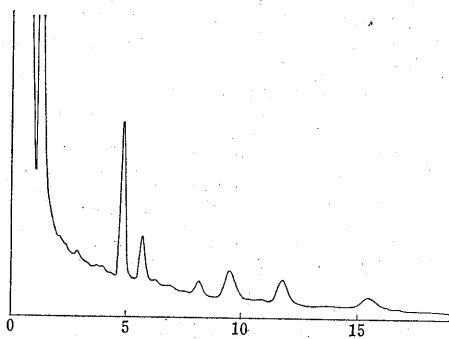


図 5 糖脂質脂肪酸メチルのガスクロマトグラム

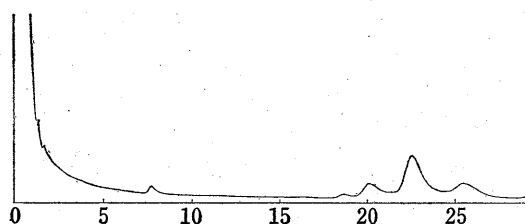


図 6 糖脂質ステロールのクロマトグラム

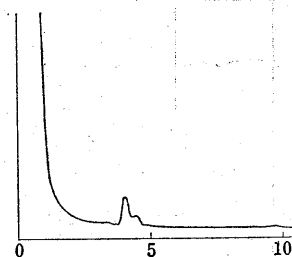


図 7 糖 TMS 誘導体のガスクロマトグラム

テル結合, 1445cm^{-1} にステロールのメチレン基, 1380cm^{-1} にステロールのメチル基, $1080\sim 1000\text{cm}^{-1}$ に糖の水酸基の吸収を示す。

この結晶 2 mg に 5% HCl を含む無水メタノール 5 ml を加え, 4 時間還流加熱し, 分解した。冷却後へキサン, ベンゼン混液 (1 : 1) で抽出し, これを TLC により脂肪酸のメチルエステル区分とステロール区分に分けてガスクロマトグラフにかけた。またメタノール部分はアンバライト IR-4 B (OH 型) のカラムを通して脱塩酸したのち濃縮乾固して, TMS 化してガスクロマトグラフにかけた。これらのガスクロマトグラムは図 5, 6, 7 に示すとおりである。

以上の結果からこの結晶は, アシルステロールグルコシド (ステロールを含む糖脂質) であると推定される。

またフラクション 5 より TLC の Rf 値 0.83 を示す融点 250°C の白色固体を得た。この結晶を塩酸分解して構成成分を検索した結果, 前記の融点 260°C の結晶と同様, 脂肪酸, ステロールおよびガラクトースを検出した。この区分にもアシルステロールグルコシドが含まれる。なお他のフラクションからは結晶状のものは得られなかった。

種子のフラクション 5, 6 から酸加水分解により脂肪酸およびガラクトースを検出し, その脂肪酸組成は表 7 のとおりである。

5. リン脂質区分の検索

(1) 薄層クロマトグラフィー

表 7 種子糖脂質の脂肪酸組成 (%)

脂 肪 酸	ス ポ ッ ト No. 2	ス ポ ッ ト No. 5	ス ポ ッ ト No. 6
14:0	+	+	+
16:0	41.8	36.7	20.8
16:1	3.3	2.0	+
17:0	+	+	+
18:0	7.0	12.6	+
18:1	19.5	30.7	17.4
18:2	26.5	9.6	47.8
18:3	+	+	-

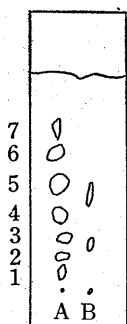


図 8 リン脂質の薄層クロマトグラム
試料: A果肉, B種子
展開溶媒: クロロホルム/メタノール/水 (65:25:4)
発色: モリブデン酸アンモン過塩素酸試薬

リン脂質区分の薄層クロマトグラムは図8のとおりで、スポットは果肉では7種類、種子では2種類である。その各スポットの呈色は表8のとおりである。すなわち、すべてモリブデンブルーおよびモリブデン酸アンモン過塩素酸試薬に陽性のスポットで、いずれもリン脂質である。そのうちスポット4はドラーゲンドルフ試薬に陽性で、同時に展開した標品のホスファチジルコリンの Rf 値と一致した。またスポット1, 6はニンヒドリン試薬に陽性で、アミノリン脂質である。スポット6は同時に展開したホスファチジルエタノールアミンに一致した。その他の Rf 値の小さいスポットは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などの分解物と考えられるが未同定である。

つぎに Skidmore らによる二次元 TLC を行なつた。そのクロマトグラムは図9のとおりで、一次元の TLC ではホスファチジルコリンのスポットに重なつたホスファチジルイノシトール様のスポットが検

出された。

(2) リンの定量

表 8 リン脂質薄層クロマトグラムの呈色

試 薬	果 肉 ス ポ ッ ト No.							種 子 ス ポ ッ ト No.	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
硫 酸	V	B	B	B	B	B	B	B	B
モ リ ブ デ ン ブ ル ー	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ド ラ ー ゲ ン ド ル フ	-	-	-	+	-	-	-	-	-
ニ ン ヒ ド リ ン	+	-	-	-	-	+	-	+	-
α- ナ フ ト ー ル	+	+	-	-	-	-	-	-	-
モリブデン酸アンモン過塩素酸	+	+	+	+	+	+	+	+	+

(注) V=紫色
B=褐色

Roe のリン定量法により、リン脂質区分のリン含有量を定量し、リン脂質 (ホスファチジルコリンとして) の含有量を計算すると表9のとおりで、果肉の油分には多量のリン脂質が含まれる。

(3) リン脂質の分離定量

リン脂質の定量は薄層プレート (20×20cm) の原点に試料を線状に付着せしめ、これを展開して分離したバンドをかきとり、クロロホルム、メタノール混液 (2 : 1) で溶出した収量から求めた。その結果は表10のとおりである。

(4) リン脂質区分の脂肪酸組成

リン脂質に水酸化ナトリウムのメタノール溶液を加え、37°C で緩和な加水分解を行ない、脂肪酸を製取した。この脂肪酸に5%塩酸を含むメタノールを加えてメチルエステル化し、GLCで分析し、そのクロマトグラムから (半値幅法) 脂肪酸組成を

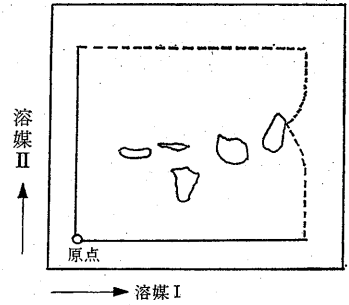


図9 リン脂質の二次元薄層クロマトグラム

展開溶媒 I : クロロホルム/メタノール/7N-アンモニア水 (60 : 35 : 5)

展開溶媒 II : クロロホルム/メタノール/7N-アンモニア水 (35 : 60 : 5)

発色 : モルブデン酸アンモン過塩素酸

表9 リン脂質区分のリン含量

	果	肉	種	子
P (%)		3.2		0.2
リン脂質* (%)		82.6		4.3

* リン脂質係数25.8として

表10 リン脂質分離帯の収量 (%)

No.	果	肉	種	子
1		7.1		—
2		9.1		—
3		7.5		—
4		14.0		7.7
5		24.6		24.3
6		20.2		—
7		5.8		—

表11 リン脂質区分の脂肪酸組成 (%)

脂 肪 酸	果	肉	種	子
14 : 0		+		+
16 : 0		44.5		27.2
16 : 1		28.0		+
17 : 0		+		—
18 : 0		2.3		5.7
18 : 1		12.4		16.6
18 : 2		7.8		50.2
18 : 3		3.3		+

求めると表11のとおりである。果肉のリン脂質の脂肪酸はパルミチン酸が多く、16:1, 18:3の不飽和酸を含むことが種子油と異なるところである。種子油には50%のリノール酸が含まれる。

要 約

1. プリンスメロンの果肉および種子のそれぞれに、クロロホルム・メタノール混液(1:1)を加えてミキシングし、脂質を抽出した。果肉からは0.2%、種子から23.8%の脂質を得た。
2. 全脂質をケイ酸カラムクロマトグラフィーにより中性脂質、糖脂質およびリン脂質に分けた。その割合は果肉では44.0, 10.2, 45.8%, 種子は93.0, 2.6, 3.5%であつた。
3. 中性脂質区分を検索し、果肉では60%以上の不ケン化物を含み、炭化水素、ステロールなどからなっている。脂肪酸として C_{16} のモノエン酸、 C_{18} のトリエン酸が果肉中に含まれ、種子と異なるところである。
4. 糖脂質区分を検索し、果肉中からアシルステロールグルコシドと考えられる糖脂質を得た。
5. リン脂質区分を検索し、ホスファチジン酸、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、その他未同定のリン脂質を得た。

参 考 文 献

- 1) 坂田ら; 農化, 47, 125 (1973).
- 2) 北村; 本誌, 第14集 (1970).
- 3) 小原, 宮田; 農化, 43, 91 (1969), 食品工誌, 16, 304 (1969).
- 4) F. Parker, et al.; J. Lipid Res., 6, 455 (1965).
- 5) Joseph, H. Roe.; J. Biol. Chem., 212, 335 (1955).
- 6) Pangbyn, M. C.; J. Biol. Chem. 188, 471 (1951).
- 7) 日本化学会編; 実験化学講座, 23, 生物 I, 472 (1957).