

野菜類の脂質成分に関する研究 (第9報)

—ナスの脂質について—

北村光雄

はじめに

ナス(茄子)の果実は球形、卵形および長円筒形などの種類があり、果実の色も紫色~黒色、まれに緑色、白色~黄色、または緑色斑入りのものがある。ナスは栽培が古いことから、品種の数は多く、また地方により特殊の品種が栽培されている。東北地方では日本丸茄子群(民田、芹川などの品種)、関東では卵形茄子群(真黒、千成など)、関西では中長茄子群(大市、橘田など)、九州、関西では長茄子群(佐土原、津田長、博多長など)が栽培されている。

ナスの一般成分は、水分93.8%、タンパク質1.0%、脂質0.2%、糖質3.7%、繊維0.8%、灰分0.5%含まれる。糖質が主体であり、還元糖、ショ糖、デンプンなどからなっている。タンパク質は非タンパク態窒素化合物で、アミノ酸や塩基類が多い、ビタミン類では、Aは6 I. U., B₁は0.05mg %, B₂は0.03mg %, Cは5 mg %で少なく、栄養価は高くない。特殊成分としてナスの皮の色素は Anthocyan の一種で、紫色の Nasunin と青褐色の Hyacin が含まれる。また果肉には Chlorogenic acid が含まれ、Polyphenolase, Oxidase によって褐変しやすい。

著者は先に、タマネギ、タケノコ、ダイコン、キュウリ、ピーマンなどの脂質について報告したが、つづいてナス果実の脂質について多少の知見を得たので報告する。

実験方法

1. 脂質の抽出

ナスは茨城産の真黒ナスで、縦に5~6枚に切り、80°Cの湯中に2分間浸漬して酸化酵素を破壊し、ただちに冷水中につけ冷却した。冷却後水を切り、果汁用ミキサーに入れ、クロロホルム、メタノール(2:1)の混液を4倍量加えて1分間ミキシングし、これを吸引濾過した。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回3行なった。得られた抽出溶液を水洗後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、溶媒を留去して総脂質を得た。

2. 溶媒による総脂質の分画

総脂質を中性脂質と極性脂質に分離するため、図1に示す方法によって行なった。

3. 分析法

ガスクロマトグラフィー (GLC)、薄層クロマトグラフィー (TLC)、ケイ酸カラムクロマト

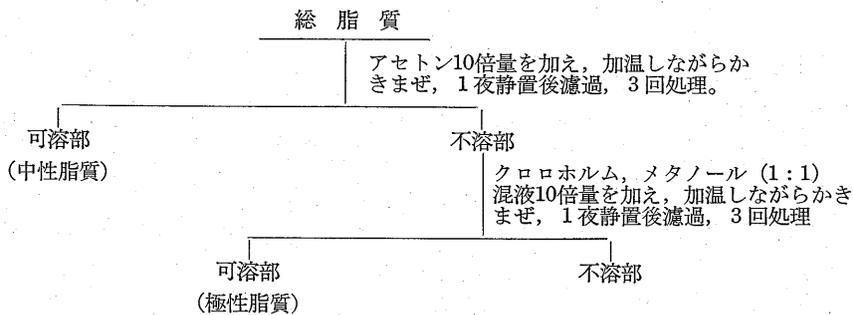


図 1 図総脂質の溶媒による分画

グラフィー (CMC), 赤外線吸収スペクトルは前報¹⁾に準じて行なった。

複合脂質の加水分解は小原、宮田²⁾の方法にならい、試料 2 mg に 1 N メタノール性水酸化ナトリウム溶液 2 ml を加え、37°C, 24 時間放置したのち、メタノールを除き、残渣に水を加えて溶解し、不ケン化物をエーテル抽出した。水溶液は酸分解して脂肪酸を遊離し、これをエーテル抽出する。水溶部はイオン交換樹脂を通し、脱塩して濃縮、ペーパークロマトグラフィー (PPC) の試料とした。脂肪酸はメチル化し、GLC の試料とした。

酸による水解は、試料 2 mg をとり、1 N メタノール性塩酸 2 ml を効え、37°C, 24 時間放置したのち、メタノールを減圧下で除去した。残渣を水溶液とし、エーテルを加えて脂溶性区分を除去した。水溶液区分はイオン交換樹脂を用いて脱塩酸し、濃縮して PPC の試料に供した。エーテル可溶部はさらにアルカリ水解を行なった。

ステロイドのガスクロマトグラフィー³⁾⁴⁾は、島津製作所の GC-4 BPF を用いた。カラムは 0.3×300cm のガラス管、充填剤は 2% SE-30、温度は 250°C、キャリアガスは窒素で、40ml/min で行なった。

実験結果と考察

1. 脂質の含量

ナス果実 500g よりクロロホルム、メタノール (2:1) 混液より抽出した総脂質は、1.8g (0.36%) で、黒青色半固体であった。

2. 総脂質の溶媒による分画

アセトン可溶の中性脂質とアセトン不溶の極脂質の収量は表 1 のとおりで、その薄層クロマトグラムは、図 2 のとおりである。極性脂質が多いことは、生活細胞中の脂質の特徴のようであ

表 1 溶媒分画による収量

区 分	収 量	
	(g)	(%)
中 性 脂 質	0.7	38.8
極 性 脂 質	1.1	61.2

る。

3. 中性脂質の CMC

アセトン可溶脂質をケイ酸カラムクロマトグラフィにより細分画して、その重量から図3に示すようなパターンを得た。各チューブの TLC, 収量, 外観などから、成分の似かよったチューブを集めて、表2の12区分にまとめた。

各区分の薄層クロマトグラムは図4のとおりである。各スポットはニンヒドリン試薬, モリブデン酸アンモニウム過塩素酸試薬, ドラーゲンドル

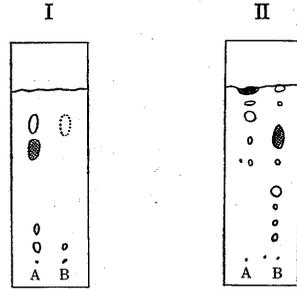


図2 溶媒分画脂質の薄層クロマトグラム
 I: 石油エーテル/エーテル/酢酸 (70:30:1)
 II: クロロホルム/メタノール/水 (65:25:4)
 発色: 50%硫酸

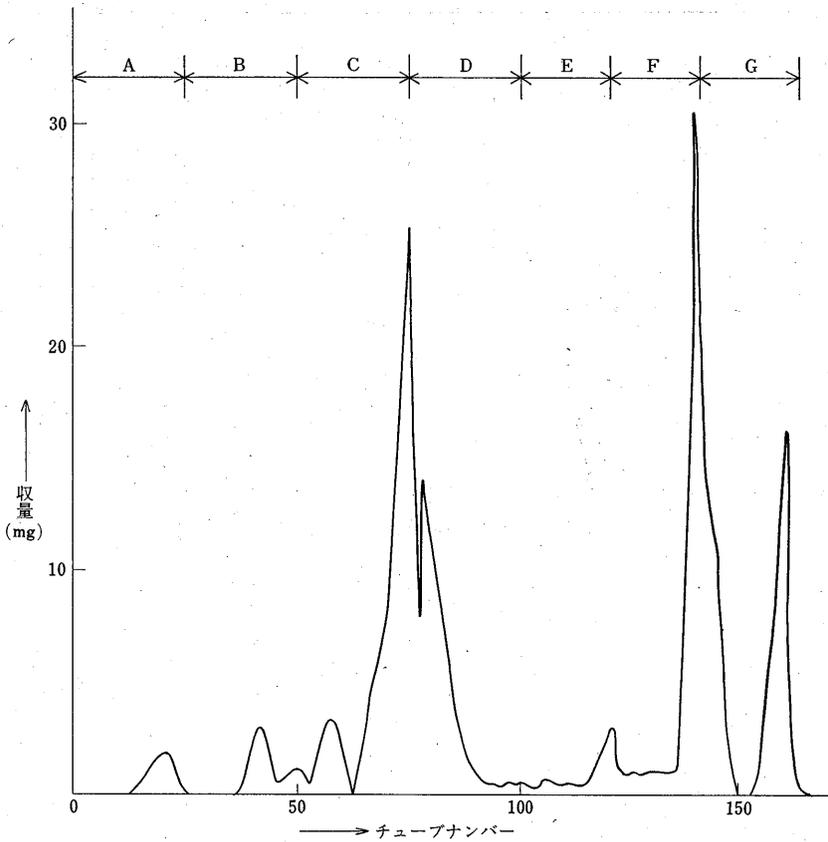


図3 中性脂質の CMC

カラム: 26×200m/m, マリンクロットシリカゲル35g, ハイフロースーパーセル17g
 溶媒: 石油エーテル/エーテル混液, A (100:0), B (99:2), C (90:10), D (50:50), E (0:100), エーテル/メタノール混液, F (75:25), G (0:100)
 試料: 0.55g

表 2 中性脂質の分画

区 分	tube No.	取 量 (mg)	取 量 (%)
(1)	1~ 35	13.5	2.5
(2)	36~ 47	12.2	2.2
(3)	48~ 52	2.4	0.4
(4)	53~ 61	9.9	1.8
(5)	62~ 68	19.6	3.6
(6)	69~ 80	141.1	25.6
(7)	81~ 96	90.5	16.4
(8)	97~115	5.5	1.0
(9)	116~124	11.7	2.1
(10)	125~136	13.2	2.4
(11)	137~159	107.5	19.5
(12)	160~165	63.2	11.5

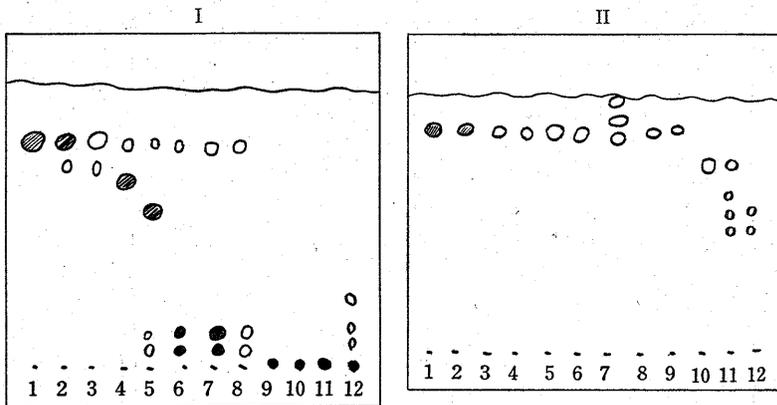


図 4 中性脂質分画区分の薄層クロマトグラム
 展開溶媒 I : 石油エーテル/エーテル/酢酸 (85 : 15 : 1)
 " II : クロホルム/メタノール/水 (65 : 25 : 4)
 発 色 : 50%硫酸

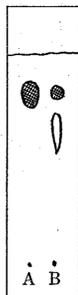


図 5 (1) 区分の薄層クロマトグラム
 展開溶媒 : n-ヘキサン
 発 色 : 50%硫酸
 A : 流動パラフィン
 B : (1) 区分

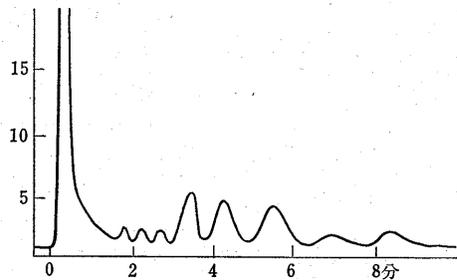


図 6 (1) 区分のガスクロマトグラム
 カラム : 15%-DEGS (セライト545)
 温 度 : 200°C
 N₂ ガス : 40ml/min

フ試薬などに対して陰性で、アミノ脂質、リン脂質、コリン脂質を含まないことを確かめた。

4. 各区分の検索

(1) 区分は薄層クロマトグラムおよびガスクロマトグラムより炭化水素であることが認められ、その種類は多い(図5, 6)。

(2), (3) 区分は薄層クロマトグラムからはグリセライドに相当するスポットはなく、その加水分解物より脂肪酸はみい出されなかった。(4)~(7) 区分の加水分解物より多量の脂肪酸がGLCにより検出され、主なものはパルミチン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレン酸である。TLCよりこれらの脂肪酸は遊離酸と判定される。また(7) 区分の不ケン化物よりステリンが得られ、GLCよりβ-シトステリン、スチグマステリンおよびブラシカステリンを検出した(図7, 表3)。(11)

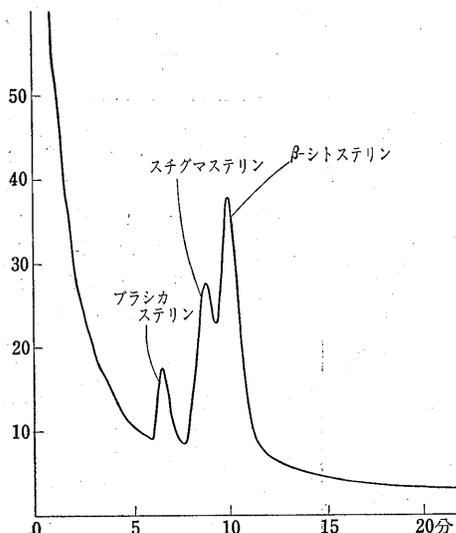


図7 ステリンのガスクロマトグラム
カラム: 2%-SE-30, セライト545, 60~80
メッシュ, シラン処理
温度: 250°C
N₂ ガス: 40ml/min

表3 ステリンの組成*

種類	(%)
ブラシカステリン	6.9
スチグマステリン	38.8
β-シトステリン	54.3

* ガスクロマトグラムの面積比より

区分はTLCのα-ナフトール試薬による発色から糖脂質と考えられる。

5. 中性脂質の脂肪酸組成

中性脂質をケン化して脂肪酸をとり、メチルエステル化し、GLCにかけ、図8のようなクロマトグラムを得た。そのクロマトグラムから脂肪酸組成を計算した結果は、表4のとおりである。主な脂肪酸はリノール酸、リノレン酸、パルミチン酸であり、とくにオレイン酸の含有量が少ないのが特徴である。このことはキュウリ脂質と共通するところである。

6. 極性脂質のCMC

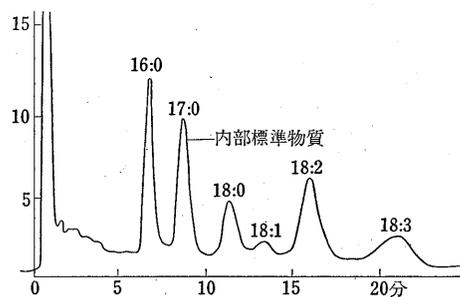


図8 中性脂質の脂肪酸メチル, ガスクロマトグラム
カラム: 15% DEGS, セライト545 (60~80
メッシュ)
温度: 200°C
N₂ ガス: 40ml/min

表 4 脂肪酸組成

脂 肪 酸	(%)
パ ル ミ チ ン 酸	23.8
マ ー ガ リ ン 酸	+
ス テ ア リ ン 酸	11.9
オ レ イ ン 酸	1.7
リ ノ ー ル 酸	32.6
リ ノ レ ン 酸	29.7

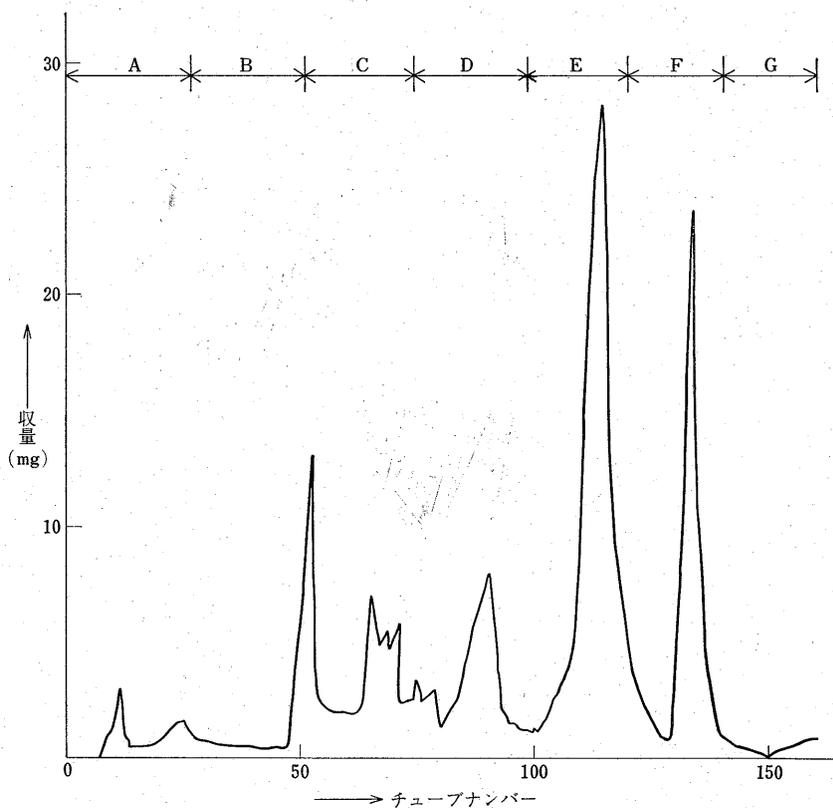


図 9 極性脂質の CMC

カラム：26×190m/m, マリンクロットシリカゲル (100メッシュ) 50g
 溶 媒：クロロホルム/メタノール混液, A (100 : 0), B (90 : 10), C (80 : 20), D (70 : 30), E (50 : 50), F (20 : 80), G (0 : 100)
 試 料：0.5g

中性脂質区分と同様，この区分もケイ酸カラムクロマトグラフィーを行ない，細分画してその重量から図9に示すようなパターンを得た。

各チューブの薄層クロマトグラム，収量，外観などから成分の似かよったものを集めて，表5の6区分にまとめた。

各区分の薄層クロマトグラムは図10のとおりで，各スポットの呈色は表6に示すとおりである。リン脂質，糖脂質の存在が確認された。

表 5 極性脂質の分画

区 分	tubd No.	収 量 (mg)	収 量 (%)
(1)	1~ 49	41.2	8.2
(2)	50~ 63	53.1	10.5
(3)	64~ 87	72.5	14.4
(4)	88~105	52.1	10.3
(5)	106~129	186.9	37.2
(6)	130~160	97.6	19.3

表 6 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	青	青	褐	青	青	褐	褐	紫	紫	褐
ニンヒドリン	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+
ドラーゲンドルフ	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-
モリブデンブルー	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-
モリブデン酸アン モニウム過塩素酸	-	-	+	-	-	-	+	+	+	-
α -ナフトール	-	-	+	-	-	-	+	+	+	-

7. 極性脂質各スポットの検索

同一成分を多く含む区分から製造的に TLC を行ない。各スポットを純粋にとり出した。これをそれぞれ酸・アルカリ水解を行なって構成成分を調べた結果は表7のとおりである。

この結果からスポット3はガラクトシルリピド、スポット7はホスファチジルエタノールアミン、スポット8、9はホスホリピドとガラクトシルリピドの混合物と考えられる。

またスポット3の赤外吸収スペクトルは図11のとおりである。

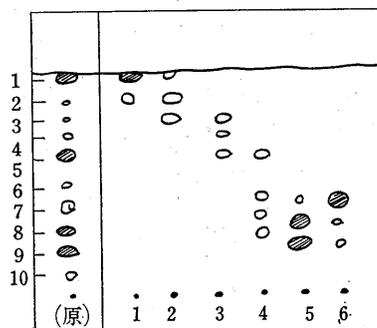


図 10 極性脂質の薄層クロマトグラム
展開溶媒：クロロホルム/メタノール/
水(65:25:4)
発 色：50%硫酸

表 7 極性脂質の検出

構 成 成 分	ス ポ ッ ト 番 号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
脂 肪 酸	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
糖	-	-	Gal	-	-	-	-	Gal	Gal	-
ア ミ ノ 酸	-	-	-	-	-	-	Ser	Ser	Ser	-

Gal : ガラクトース, Ser : セリン

要 約

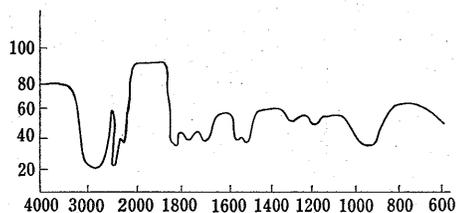


図 11 赤外吸収スペクトル

1. ナスの果実にクロホルム、メタノール (2 : 1) に混液を加えて脂質を抽出した。その総脂質の収量は0.36%であった。

2. この総脂質を溶媒により、アセトン可溶の中性脂質 (38.8%) とアセトン不溶の極性脂質 (61.2%) に分けた。

3. 中性脂質の脂肪酸組成は、リノール酸約33%、リノレン酸約30%、パルミチン酸約24%、ステアリン酸約12%よりなる。また不ケン化物成分より炭化水素およびステリンを検出した。

4. 極性脂質からホスファチジルエタノールアミンを確認し、ガラクトシルリピドおよびホスファチジルコリンを推定した。

参考文献

- 1) 北村光雄;本誌, 第14集 (1970).
- 2) 小原・宮田;食品工誌, 16, 304 (1969).
- 3) 坂田・伊藤・藤野;農化, 47, 2, 125 (1973).
- 4) 岡・桐山・吉田;栄養と食糧, 26, 2, 121 (1973).