

原 著

花粉の生化学的研究 XXX

花粉のワックスについて

伊東哲雄*・高橋伸一・小田切 敏*・勝又悌三*

Biochemical studies on pollen XXX

Wax composition of pollen

Tetsuo ITO, Shinichi TAKAHASHI, Satoshi ODAGIRI and
Teizo KATSUMATA

(受付：1984年10月30日)

緒 言

花粉の生化学的研究の一部として、花粉の化学成分としては糖質^(1,2)アミノ酸⁽³⁾無機成分および各種リン化合物⁽⁴⁾ビタミン⁽⁵⁾フラボノイド^(6,7)リン脂質⁽⁸⁾サイクリックヌクレオチド⁽⁹⁾などを報告した。今回はトウモロコシ、カボチャ、アカマツ花粉のワックス組成の検討を行った。

実験方法

1. 試 料

トウモロコシ (*Zea mays* L. var. *indentata*)、カボチャ (*Cucurbita maxima* Duch.)、アカマツ (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) 花粉を前報⁽⁴⁾と同様に調製して試料とした。

2. ワックスの抽出

50 g の花粉に 100 ml のベンゼンを加え、室温で一夜の抽出を 3 回繰り返して、減圧下に溶媒を留去して

得られた画分をワックスとした。

3. 分析試料の調製

ワックスをアルコール性水酸化カリウムで加水分解し、常法により酸性画分、中性画分に分画した。酸性画分はジアゾメタンでメチル化し、中性画分は無水ピリジン溶液とし、ヘキサメチルジシラザンとトリメチルクロロシランによりトリメチルシリル (TMS) 化アルコールとして⁽¹⁰⁾ガスクロマトグラフィー (GC) の試料とした。

4. 脂肪酸およびアルコールの定性・定量分析

標準脂肪酸としてラウリン酸 (C₁₂酸、以下飽和脂肪酸は C_n 酸、不飽和脂肪酸は C_{n-1}、C_{n-2}酸などのように略記)、C₁₄、C₁₆、C₁₈、C_{18:1}酸を使用した。これら脂肪酸をメチル化後 GC に供し、これらの保持時間を基に対数図表法により試料中のそれ以外の脂肪酸の保持値を推定し、さらに試料の GC による各ピークは質量スペクトルを測定することにより確認した。定量分析は GC のピーク面積を半幅法で比較す

* 〒020 盛岡市上田 3-18-8 岩手大学農学部農芸化学科

* Department of Agricultural Chemistry, Iwate University, Morioka, Iwate 020, Japan

ることにより行った。

標準アルコールとしてステアリルアルコール (C₁₈ アルコール、以下直鎖飽和アルコールは C_n アルコールと略記) と C₂₆ アルコールを用い、TMS 化後脂肪酸と同様に定性および定量分析を行った。

5. 分析機器および分析条件

ガスクロマトグラフィーは HITACHI 063 Gas Chromatograph (FID) を使用し、脂肪酸の分析には 15% DEGS ステンレスカラム (3 mm×1 m)、アルコールの分析には 10% SE-30 ステンレスカラム (3 mm×1 m) を使用し、それぞれ 200°C および 250°C で行った。

ガスクロマトグラフィー-質量分析 (GC-MS) は HITACHI RMU-6 MG Mass Spectrometer を使用し、クロマトグラムは全イオンモニターで記録し、各ピークにつき質量スペクトルを測定した。この場合の GC は上述と同じカラムを使用し、同条件で操作した。

結果および考察

花粉のワックス成分に関しては、Scott および Strohl⁽¹¹⁾ が花粉の脂質の一部としてタエダマツ花粉から C₂₈ および C₂₆ アルコールをワックスの主成分として分離した簡単な報告と、長鎖アルコールと長鎖炭化水素が検出された報告⁽¹²⁾ があるのみである。その中で Scott らは花粉粒を破碎してはじめてトリグリセリドが抽出されると記載しており、本研究では非破碎花粉からベンゼンで抽出される細胞壁脂質を広義のワックス⁽¹³⁾ として分析したものである。

ベンゼン抽出物の収量は Table 1 に示すように、花粉の種類により大きな変動がみられた。トウモロコシのように 1% 以下の場合と、カボチャ、アカマツのように 4% 台と比較的高い場合があり、花粉の形態や、ワックスの存在様式などに相異のあることが考えられる。なおアカマツ花粉では採集年次の異なるものでの比較で、収量が多少変動することがある。

ワックスの主成分は高級アルコールと脂肪酸のエステルと考えられるところから、ワックスをケン化し、その中性画分と酸性画分に分け、その収量を Table 2 に示した。酸性画分は各花粉ですべて 10% 内外の値を示す。中性画分ではトウモロコシが 80% 程度だが、カボチャ、アカマツでは 40~48% と低く、アルコールの組成や、エステルと遊離アルコールの量比の差などが考えられる。

次いでこれら二画分について、脂肪酸およびアルコールの分析結果をそれぞれ Table 3 および Table 4 に示した。脂肪酸組成では、C₁₂ 酸から C₂₀ 酸まで 12 種の酸が検出され、全体としては C₁₆ 酸、C₁₈ 酸が多かった。アカマツでは C_{18:1} および C₂₀ 酸が特徴的に多かった。

アルコール組成では、最大でアカマツに 12 種のア

Table 1. Yields of pollen wax

Plants	Wax (g)	Yield (%)
<i>Z. mays</i>	0.37	0.74
<i>C. maxima</i>	2.27	4.54
<i>P. densiflora</i>	2.04	4.08

Fifty grams of pollen was used.

Table 2. Yields of acid and neutral fractions

Plants	Acid fraction (mg)	Neutral fraction (mg)
<i>Z. mays</i>	8.7	79.5
<i>C. maxima</i>	10.0	47.7
<i>P. densiflora</i>	7.8	40.5

One hundred milligrams of wax was used.

アルコールが $C_{18} \sim C_{30}$ の範囲で検出され、 C_{24} および C_{26} アルコールが共通的に多く、その他カボチャでは C_{22}

アルコール、トウモロコシとアカマツでは C_{28} アルコールの多いことが認められた。

Table 3. Fatty acid composition of wax

Numbers of C atoms	Pollen		
	<i>Z. mays</i> %	<i>C. maxima</i> %	<i>P. densiflora</i> %
C_{12}	13.0	9.4	1.6
C_{14}	13.4	6.3	1.3
$C_{14:1}$	2.6	1.9	Tr*
C_{15}	2.5	1.5	2.4
C_{16}	18.2	22.6	27.1
$C_{16:1}$	3.6	3.9	1.9
C_{18}	13.7	15.1	14.6
$C_{18:1}$	1.5	9.1	18.9
$C_{18:2}$	1.0	9.1	3.4
$C_{18:3}$	15.2	13.3	8.1
C_{20}	Tr	Tr	10.5
Unknown	15.2	7.6	10.0

* Trace

Table 4. Alcohol composition of pollen wax

Numbers of C atoms	Pollen		
	<i>Z. mays</i> %	<i>C. maxima</i> %	<i>P. densiflora</i> %
C_{18}	—	—	4.3
C_{20}	0.3	—	2.8
C_{21}	0.4	—	1.0
C_{22}	9.5	37.2	1.1
C_{23}	1.3	0.9	0.3
C_{24}	18.3	34.6	12.8
C_{25}	1.5	2.9	1.0
C_{26}	44.6	16.4	25.9
C_{27}	0.3	—	0.6
C_{28}	16.5	3.5	30.3
C_{29}	—	—	0.1
C_{30}	3.1	1.2	7.4
Unknown	4.2	3.4	12.3

要 約

トウモロコシ、カボチャ、アカマツ非破碎花粉をベンゼンで抽出し、この画分をワックスとしてその脂肪酸およびアルコール組成を、GC および GC-MS で分析した。

すべての花粉について脂肪酸は C_{12} 酸から C_{20} 酸まで 11 種検出され、 C_{16} 、 C_{18} 酸が共通して多い酸であった。アルコールはすべての供試花粉で 7～12 種検出され、 C_{24} 、 C_{26} アルコールが共通的に多かった。

文 献

- (1) 斗ヶ沢宣久・勝又悌三・岩動悠子・高橋睦子：農化，**35**，623—628 (1961)。
- (2) 斗ヶ沢宣久・勝又悌三・岩動悠子・高橋睦子：岩手大農報，**6**，6—10 (1962)。
- (3) 勝又悌三・斗ヶ沢宣久・小幡弥太郎：農化，**37**，439—443 (1963)。
- (4) 斗ヶ沢宣久・勝又悌三・太田達郎：農化，**41**，178—183 (1967)。
- (5) 斗ヶ沢宣久・勝又悌三・深田 稔・本居孝雄：農化，**41**，184—188 (1967)。
- (6) 斗ヶ沢宣久・勝又悌三・川尻秀雄・小野寺紀雄：農化，**40**，461—465 (1966)。
- (7) 勝又悌三・中村修樹・斗ヶ沢宣久：岩手大農報，**12**，21—31 (1974)。
- (8) 勝又悌三・石川雄章・内藤千春・斗ヶ沢宣久：岩手大農報，**12**，275—291 (1975)。
- (9) N. Takahashi, S. Ejiri and T. Katsumata : Agric. Biol. Chem., **42**, 1805—1806 (1978)。
- (10) 津田恭介編：有機分析，産業図書，東京，p. 189—191 (1965)。
- (11) R.W. Scott and M.J. Strohl : Phytochemistry, **1**, 189—193 (1962)。
- (12) R.G. Stanley and H.F. Linskens : Pollen, Springer-Verlag, Berlin, pp. 149—150 (1974)。
- (13) J. Bonner and J.E. Varner : Plant Biochemistry, Academic Press, New York, pp. 433—434 (1976)。

Summary

Wax fractions of the pollen of *Zea mays*, *Cucurbita maxima*, and *Pinus densiflora* were extracted with benzene. Eleven fatty acids were detected in the acid fraction prepared from each pollen, and major ones were palmitic acid and stearic acid. Ten alcohols in *Z. mays*, seven ones in *C. maxima*, and twelve ones in *P. densiflora* were detected in the neutral fractions, and major alcohols were C_{26} and C_{28} .