一般報文

(平成3年12月11日受理)

洗剤配合用リパーゼによる布上および液中における各種トリグリセリドの加水分解挙動

日本女子大学家政学部 柿原 (大河内) 文子・中西 茂子

Lipolytic Behaviors of Triglycerids on Cotton Fabric and in Solution

Fumiko Kakahara(Ohkouchi) and Shigeko Nakanishi

Department of Clothing Faculty of Home Economics, Japan Women's University, Tokyo, 112 Japan

Abstract: Lipolytic behaviors were investigated for four triglycerides(TG), namely triolein(TO), trilaurin(TL), trimyristin(TM) and tripalmitin(TP), applied on cotton fabric. By immersing them in a solution of a lipase for detergent, FUSALIUM of fungal origin, at pH 8.0 and 50 °C, changes with time of the amounts of the TG's on the fabric and of the lipolytic products were pursued. It was observed that TO and TL, both having melting temperatures lower than 50 °C, partially migrated into the solution and hence the lipolysis proceeded both on the fabric and in the solution. On the other hand, TM, having a melting temperature at 55 °C, was lipolyzed solely on the fabric and the hydrolysate, myristic acid(MA), having a melting temperature close to 50 °C, was found to migrate into the solution from the early stage of the lipolysis. TP, having a melting temperature much higher than 50 °C, gave the hydrolyzate solely on the fabric.

(Received December 11, 1992)

1. 結 論

従来行われてきた脂質汚れの脱着に関する種々の研究により、トリグリセリド (TG) がきわめて除去されにくく、遊離脂脂肪酸 (FFA) は除去されやすいという結果が得られている[1]。当研究室においても各種脂質汚れの洗浄性を比較した結果、TG がもっとも除去困難であることが確認でき、またこの脱離挙動は共存する固体粒子の脱着性も支配することが示された[2]。

これらのことから TG を FFA に加水分解することにより脂質汚れの除去を容易にする目的で、リパーゼ配合洗剤が市販されるに至った。藤井ら[3~10]は、以前からリパーゼにより脂質汚れの洗浄に関して多くの詳細な研究を行っており、きわめて有益な所見が多数報告されている。しかし、従来の研究は布上に存在する基質に対するリパーゼの作用に関するものに限られていた。汚れの洗浄性に関する内容を研究目的とした場合は布上における情報のみを対象とすることで目的は果される。しかしながら、全洗浄系における酵素の加水分解挙動を全面的に捉え、次報に報告する予定の洗浄系における酵素作用に対する界面活性剤の影響をみるための基礎的な知見

を得ることを目的とする本研究においては、布上のみでなく液中も含めた洗浄系全体としての酵素分解挙動を把握する必要があると考えられた。

そこで本研究では、リパーゼによる脂質分解挙動を、布上のみにとどまらず液中も併せた両面から動的に捉えることを試みた。この場合、今回は特に実験研究用に開発された市販洗剤配合用リパーゼである糸状菌リパーゼフサリウムを対象として取り上げて検討を行った。その結果、酵素の反応挙動を布上、液中両面から総合的に把握することができ、TG の種類によりそれぞれ特徴ある挙動がみられ極めて興味深い所見が得られたので報告する。

* 本研究で使用したリパーゼ活性単位は90,000 LU/g で、Novo社で測定した値をそのまま使用した。この酵素活性値は、常法のオリーブ油を基質とした測定値とは異なり、トリブチリンを基質として1分間に1 μ モルのブチル酸を遊離する酵素量を1 LUとするものである。(Analytical Method 95/4-GB)

2. 実 験

2.1 脂質汚染用試料布

綿100%染色用堅ろう度試験用添付白布カナキン3号(日本規格協会より入手)を用いた。

2.2 酵素および基質

酵素として糸状菌リパーゼフサリウムSP-285 (Novo社製)*1)を用いた。

基質となるTGは、炭素数の異なるトリオレイン(TO), トリ라우リン(TL), トリミリスチン(TM), トリパルミチン(TP)の4種でいずれも東京化成製特級のものを使用した。

2.3 試 薬

2.3.1 試料布前処理用試薬

クロロホルム, メタノール

2.3.2 汚染用溶媒

四塩化炭素

2.3.3 緩衝液用試薬

0.2 M トリス(オキシメチル)アミノメタン+0.1 N 塩酸

2.3.4 反応停止用試薬

2 N 硫酸, クロロホルム

2.3.5 脂質定量用試薬

(1) 脂質抽出用溶媒

クロロホルム, メタノール, ジエチルエーテル

(2) 内部標準物質

アニスアルコール, *p*-ヒドロキシ安息香酸

(3) TLC-FID法用展開溶媒

ヘキサン, ジエチルエーテル, 酢酸

2.3.6 脱水用試薬

無水硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)

2.4 脂質定量用装置

イアトロスキャン TH-10 (ヤترون製) およびクロマロッド-S II を用いて分離定量し, 記録計はクロマトパックC-R1B (島津製作所製) を使用した。

2.5 実験方法

2.5.1 試料布の前処理

クロロホルム:メタノール混合抽出液を用いて24h ソックスレー抽出を行い, 不純物として存在する脂質類を除去した。抽出後, 風乾し, アイロンがけにより布表面を平坦に整え, $105 \pm 5^\circ\text{C}$ の恒温乾燥機中で3時間乾燥させた後, デシケータ内で四塩化炭素雰囲気暴露させて非水系溶媒になじむよう条件を整えた。

2.5.2 リパーゼによる各TGの酵素分解の検討

(1) TO をエマルションの状態では基質とした場合

水系の酵素液と非水系のTOを均一に混合して酵素反

応を行わせるためには, ポリビニルアルコールや界面活性剤のような乳化剤を添加してエマルションを調製するのが常套手段となっている。しかし, この乳化剤の添加は脂質の分解に不利であり[11], また, TLC分析の際, スポット部分に残留して除去困難となり, 分析を妨害する。そこで, 本実験では乳化剤を用いずにエマルションを作成した。すなわちTO 1 gと, pH 7.0, 8.0, 8.5, 9.0, 9.5に調製したトリス緩衝液それぞれ1 mLを100 mL三角フラスコ中で, 超音波洗浄機(定格出力20 W, 発振周波数40 kHz)に2分間かけてエマルションを作成した。この各エマルションに900, 1800, 2700, 4500 LU/mLの活性値のリパーゼ水溶液2 mLを加え, さらに超音波洗浄機に1分間かけた。完全に乳化した時点で20, 30, 37, 50, 60 $^\circ\text{C}$ の各温度に保ちながらマグネットスターラー(回転数約800 r.p.m.)で30, 60, 90, 120 minの各時間かくはんした。反応終了後, クロロホルム70 mLを加えて反応を停止させた。これらの操作によりエマルションにおける酵素分解の最適条件(pH, 活性値, 温度)と酵素反応の時間的変化を検討した。

(2) 布上のTGを基質とした場合

a) 汚染布の調製

各TGを0.2 mL中に50 mg含むように四塩化炭素に溶解して汚染液を調製し, 2.5.1に従って前処理した試布1枚(5×5) cmにつき0.2 mLをマイクロピペットで塗布し, さらにピペットの内壁をリンスした溶媒も布に浸透させることにより50 mgのTGを付着させた。TGの塗布部位については, 反応中に糸の部分的ほつれによるロスの可能性を考慮して, 布の各辺の端から0.5~1.0 cm内側になる範囲におさまるよう配慮した。(正確な付着量は分析により確認した。)

b) TO汚染布による布上基質に対する酵素反応の最適条件の確認

100 mL三角フラスコに, トリス緩衝液(pH 8) 5 mLと蒸留水10 mLおよび下記の活性単位値を含むリパーゼ水溶液5 mLを入れ, 各温度で10 min間予熱した後, 汚染布を加えて, 下記の各時間, インキュベーター(東洋科学産業株式会社製)を用いて反応させた。この場合, 液のpHは設定時間中常に8を維持していた。

反応終了後, 2 N硫酸5 mLを加えて反応を停止させた。汚染布はピンセットではさみ, 布のごく先端を液につけてしばらくおき, 布に含まれた液をできるだけ液中に流出させてから取り出して風乾した後脂質の分析に供した。この場合, 布へ浸透した液量を最小限に抑えても0.22~0.25 mLすなわち全液量の1.1~1.25%の布への付着はさけられなかった。

この場合の反応条件は下記の通りである。

リパーゼ活性単位：180, 360, 720, 1080, 1440, 1800
(LU/mL)

温度：20, 30, 40, 50, 60 (°C)

時間：10, 20, 30, 60, 120 (min)

この際、必ず緩衝液+蒸留水のための反応を各条件について対照実験として行った。

c) 最適条件下における各 TG の酵素分解挙動の比較

b) で得られた最適条件、リパーゼ活性単位7200 LU, pH 8.0, 50 °C を用いて、TL, TM, TP についても酵素分解挙動の時間的変化を検討し、各 TG 間で比較した。

2.5.3 酵素分解後の各脂質の定量

(1) 分解生成物と残留 TG の抽出

a) エマルジョンからの抽出

上記のごとくクロロホルム70 mL を加えて反応を停止させ、マグネティックスターラーで攪拌しながらエマルジョン中の脂質をクロロホルム中に抽出した。抽出完了後、エマルジョン中の水分を除去するため無水硫酸ナトリウムを添加して攪拌を続けた。この場合、回収率の検討を行った結果、100%であることが確認された。

b) 布上からの各脂質の抽出

布上の基質に反応させた場合、未分解 TG と分解生成物は布上に残留すると同時に液中にも移行すると考えられるため、両者の分解生成物を下記のように別々に抽出した。

反応停止後の布は、常温で完全に乾燥させ、クロロホルム：メタノール＝2：1の混合液で30 min, 1：1混合液で20 min, 1：2混合液で10 min それぞれ3回にわたって抽出した。

c) 液中の各脂質の抽出

反応停止後、布を取り出し、内部標準物質として精秤した

-ヒドロキシ安息香酸を反応液に加え反応液中の TG および分解生成物及び内部標準物質を次のようにして抽出した。

まず、50 mL のジエチルエーテルを反応管に加え十分振盪したのち、共栓付遠心管に定量的に移し、遠心分離後 (2000 r.p.m, 10 min), 上澄液 (ジエチルエーテル) を駒込ピペットでナス型フラスコに移した。この操作を2回目30 mL, 3回目20 mL のジエチルエーテルを用いて繰り返し、完全に抽出した。(この操作で完全に抽出されることが既知量の試料で確認された。)

(2) TLC-FID 法による脂質の分析

抽出溶媒 (心要に応じて濃縮させることもある) の1～3 μ L をクロマトロード-SII にスポットし、展開溶媒ヘキサン：ジエチルエーテル：酢酸＝70：30：1 [3] で所定の位置まで展開した。乾燥後、イアトロスキャン TH-10 により分離し、クロマトパック C-R1B を用いて

分析した。

なお、内部標準物質には、エマルジョンからの抽出の場合にはアニスアルコールを用いたが、アニスアルコールが硫酸によって分解されることが確認されたため、反応停止剤に硫酸を用いる布上・反応液中からの抽出の場合には

-ヒドロキシ安息香酸を用いた。

定量に際しては、修正内部標準法により検量線を作成した。

2.5.4 加水分解率の算出

反応前後の脂肪酸残基の基数を求め、次式により算出した。

$$\text{加水分解率 (\%)} = \frac{\text{反応後の遊離脂肪酸のモル数}}{\text{反応前の TG の脂肪酸残基数}} \times 100$$

3. 結果および考察

3.1 TO エマルジョンを基質としたリパーゼ反応の最適条件

TG にリパーゼを作用させる際の最適条件を把握するため、基質をエマルジョンの形で用いて種々検討した結果、次のような所見が得られた。

Fig.1 は、酵素反応終了後、反応液中に存在する残留 TO および分解生成物の総量に対する各成分の百分率で表すことにより pH と温度の最適条件を示すものである。

至適 pH に関してはリパーゼ活性7200 LUをもって温度40 °Cにおいて種々の pH で60 min 反応させた結果、分解生成物モノオレイン (MO), ジオレイン (DO) およびオレイン酸 (OA) の検出量はいずれも pH 8.0の場合が最も多く、pH 7.0ではそれに次ぐが、pH 8.0より pH が上昇すると急激に減少し特に MO の生成はみられなくなる。しかし、分解生成物は少なくとも pH 9.5までは20%維持される。これらのことよりフサリウムリバ

Fig. 1 Effects of pH and temperature on lipolysis observed for triolein substrate in the form of emulsion.

Fig. 2 Effects of lipase unit and incubation time on lipolysis observed for triolein emulsion.

一ゼは弱アルカリ洗剤に配合された場合も若干活性を維持するが、むしろ中性洗剤に配合した場合により有効に利用できると考えられる。

次に上記で得た至適 pH 8.0 において温度の影響をみると、50 °C で分解生成率が最高となる。

一方、1, 2 DO は温度上昇とともにわずかではあるが減少し、50 °C では 20 °C の時よりも 5 % 減少していることから、温度上昇に伴い DO に残存する 2 つのエステル結合の加水分解も進行することが推察される。このことはこの酵素は 50 °C までの耐熱性を有するので比較的高い温度での洗濯にも利用でき、特に融点の高い TG の洗浄に効果的であることを示唆している。一方、20 °C においてもかなりのレベルを維持しており、広い温度領域を持っていることから世界的な傾向である低温洗浄にも適応できることを示している。

以上の結果から、至適 pH 8.0、最適温度 50 °C を用いて、さらにリパーゼ活性単位を変化させて最も妥当な酵素活性単位を決定する検討を試みた。その結果、Fig. 2 に示すように、リパーゼ活性単位の上昇に伴い、OA 量は増加して 5400 LU 以上で一定となり、1, 2 DO, MO は 3600 LU 以上で一定値となる。

次に、以上の検討の結果得られた最適条件を用いて反応時間を変化させて検討を行った。時間と共に、TO は減少し、30~60 min 間に反応速度は最大に達することが示された。120 min 後にはおよそ 70% が OA と 1, 2 DO に分解された。また 1, 2 DO も増加し、さらに 60 min では MO も出現した。

さらに、MO から OA への分解が進み、TO からの 1, 2 DO も増加するが、90~120 min 間では TO の減少は僅かしか増加しないにもかかわらず OA は増加し、一方 1, 2 DO は減少の傾向をみせた。これは、ここにみられ

Fig. 3 Effect of lipase unit on lipolysis observed for triolein substrate applied on surface of fabric.

る OA の増加は TO の新たな分解よりむしろ DO の分解によるが、このとき 1, 2 DO がいったん MO の型にならず、ほとんど同時に 2 つのエステル結合が切断して OA になるか、あるいは MO の寿命がきわめて短く検出できなかったことを示唆している。

以上は基礎的な検討としてエマルションの状態最適条件を検討したものであるが、その結果をふまえて実際の汚れの場合として布上の TG を対象にし、改めて最適条件を次のようにして検討した。

3.2 布上の TO を基質としたリパーゼ反応の最適条件

以下の実験において布上の基質を対象として行った場合、厳密に言うならば前述の 2.5.2, (2), b) 記載のとおり、液から取りだした布に浸透した液中に存在する脂質が布上加算され、液中からは削減されることになる。しかし、これは液中含有量の 1~1.25% 程度であり、実験の性質上誤差範囲とみなし得ると考えられた。

酵素が基質に作用する場合、基質の状態により酵素反応の最適条件が異なる可能性があるため、エマルションの場合に引き続き布上に付着した TG に対する最適条件を把握するための検討を行った。

まず、最適のリパーゼ活性単位値を求めるためにエマルションで得られた至適 pH 8.0 と最適温度 50 °C で、リパーゼ活性単位の変化に伴う酵素反応の進行状態を観察した。この場合、布上および反応液中両者に TG と分解生成物が共存する。そのため布上・液中両者から検出さ

Fig. 4 Effect of temperature on lipolytic action observed for triolein applied on fabric.

れる FFA 量に基づいた加水分解率を酵素反応進行程度の尺度とするのが最も妥当と考えられた。その結果、Fig. 3 に示すように加水分解率はリパーゼ活性単位の増加に伴って向上するが、7200 LU 以上で平衡に達する。ここでエマルションの場合と比較すると、基質がエマルションの状態の方が活性値が低い時点ですでに加水分解率が平衡値に達し、布上に存在するときは平衡値に達するのに高い酵素活性を要することが示された。これは、エマルションの方が表面積が著しく大きいため酵素の活性中心の攻撃を受けやすいことに起因すると考えられる。

次に、温度の影響を Fig. 4 に示す。エマルション基質の場合と同様に、温度上昇と共に加水分解率が上昇し 50 °C でピークを示すが、それ以上では急激に低下し、60 °C ではリパーゼは全く失活して加水分解率は 0 となる。よって、以後の実験の温度条件としては 50 °C を用いた。

3.3 布上および液中における各種 TG の加水分解挙動

3.3.1 TO にみられる分解挙動

まずもっとも代表的な基質として TO を用いて検討を行った。上記で得られた最適条件 pH 8.0, 50 °C で 1 h 酵素を作用させた場合のリパーゼ単位の変化に伴う分解生成物の組成変化を検討し、その結果を Fig. 5 に示す。

酵素無添加の条件でも反応液中に 30% 以上 TO の形で

Fig. 5 Effect of lipase unit on hydrolytic behavior of triolein observed both on fabric and in enzyme solution.

移行することが認められた。反応液中の TO はリパーゼ単位 900~1800 LU 間に急激に低下して分解速度は最高となる。このように加水分解が反応液中においても良好に行われており、その後分解速度は減少するが、5400 LU の時点で 0 に近くなり、反応液中には TO の残留はほとんど認められなくなる。一方反応液中の OA は 5400 LU 以上においては 45~50% に達するが、反応液中の TO がすべて加水分解されて OA となるとしても 30% 程度であるため、布上の TO の加水分解によって生成された OA が 15~20% 程度液中へ移行したためと考えられる。すなわち初期の付着量 68.5% が酵素分解の結果平衡値 13.5% まで減少していることから 55% が OA に分解したことになる。しかし、布上の残留率は 36% 程度であるため最終的に 20% 前後は液中へ溶出したことが立証される。

さらに、1, 2 DO と MO の生成量はわずかではあるが、いずれのリパーゼ単位においても反応液中からは MO の存在は認められなかった。しかし、布上にはごくわずかであるが MO, DO 両者が検出された。

次に布上、液中にみられる各成分の時間的変化を Fig. 6-1 に示す。酵素作用至適温度を上記の結果から 50 °C とした場合、酵素無添加中においても融点の低い TO は

Fig. 6-1

Fig. 6-3

Fig. 6-2

Fig. 6-4

Fig. 6 Lipolytic behaviors of triolein, trilaurin, trimyristin and tripalmitin observed both on fabric and in enzyme solutions as a function of incubation time.

時間経過とともに布上から液中へ移行する。そのため布上の TO は 10 min で 70% 程度になる。それが酵素添加の場合は約 35% の OA と 2% 程度の DO に加水分解され、布上に残留する TO は 35% 程度にまで減少する。しかし、布上の OA は 13% にとどまり 20% 程度は液中に移行することが示された。酵素を添加した場合、布上から液中へ移行した TO についてみると、10 min 経過の時点では酵素無添加の場合とほぼ同量の約 30% であり、この時点ではほとんど加水分解されていないと考えるが、その後、時間とともに分解が進み、60 min 後にはほとんど 90% が分解された。それに対して、OA は 10 min で上記のごとく 20% 程度のものが 60 min で 55%, 120 min では 60% 以上まで増加した。一方、布上の TO は 20~30% 程度の減少を示すのに対して OA の増加は 15% 程度にとどまり、30 min 以降は平衡に達する。これらのことは布上で分解されて生成した OA が液中へ移行して液中の OA を増加させたことを意味する。

1, 2 DO は 10 min 後に布上にわずかに出現するがその後減少して 30 min 過ぎると消失し、また MO は DO が減少した 30 min 後に 3% 程度検出されるがすぐ消失

し、これらの反応液中での生成および反応液中への移行はみられない。

3.3.2 TL にみられる分解挙動

次に、TL についてリパーゼ至適条件における加水分解の時間的変化の検討を行った結果を Fig. 6-2 に示す。TL も融点が低いためリパーゼ不在下でも 40% 近く液中に移行するが、30 min でほとんど完了し、それ以上時間が経過しても量的な変化は認められない。この理由は常温で液体である TO が布内部に浸透する場合と異なり、常温で固体である TL は塗布時に布表面で固化するため、短時間で剥離しやすいことによると思われる。

10 min 経過後、布上に残留する TL は、リパーゼ不在下で約 70% あるのに対し、リパーゼ存在下においては約 33% と 35% 以上減少するが、同時に、加水分解生成物ラウリン酸 (LA) が布上に約 10% とどまり、液中に同様に 10% 程度移行するのが示された。一方、液中の TL もリパーゼ不在下に比べ 10% 以上多く、約 45% 近く移行している。酵素反応が 60 min 以上になると布上の TL 量は平衡値に達するが残留率が 10% 以下になるまで分解が進行する。それに対して LA は約 15% 布上にとどまり一

定値を示す。

一方、液中の LA は時間経過とともに増加する。その中で、液中の TL が加水分解し LA となったものは約 20% (30 min) ~ 27% (120 min) であることから、それ以外、すなわち 20% 又はそれ以上は布上から移行されたと考えられる。

ここで、TO の場合と比較すると、液中の TO は 120 min 後にはほとんど分解されていたのに対し、TL は 120 min 経過してもまだ全体の 20% が TL の状態で存在する。しかし、布上に残留する脂質の量を比較すると TG の量は TO も TL も同程度であるが、FFA を比較した場合 OA の方が LA より多く残留している。これは前者が常温で液体であり、繊維組織内に浸透していることから脱着しにくい状態にあるためと考えられる。また、TL の場合、ジラウリン (DL) もしくはモノラウリン (ML) は検出されず、分解生成物が LA のみというのも特徴的である。ここで、布上と液中に存在する TL の加水分解の進行状態を比較すると 10 min から 60 min 間において布上の方が良好に行われていることが認められる。この結果は、基質が表面積の著しく大きい繊維表面に拡がった状態におかれているほうが液中に油滴として存在しているより酵素の活性中心の攻撃を受けやすく、良好に酵素反応が進行することを示している。このことは、中西らの行ったタンパク質の酵素分解挙動の研究 [12] においても同様の現象を認めている。

3.3.3 TM にみられる分解挙動

Fig. 6-3 に示すように、TM は融点が 55.5 °C であり溶液温度 50 °C 以上であるため、酵素無添加の液中へは移行せず、分解初期においては布上のみの加水分解と予想される。しかし、酵素を添加した場合、10 min 経過後に反応液中に TM が約 10% 検出される。これは布上で分解生成した融点がより低いミリスチン酸 (MA) とグリセリンの溶出に伴われて液中へ移行したものと考えられる。しかし、TG の形で多量液中へ移行する前二者の場合に比べ布上の TM 量はかなり多く、大部分が布上で酵素分解を受けることになる。その結果、布上の TM は 10 min で約 43% にまで減少する。この時点における布上の TM の残留量は、TO (35%)、TL (32%) に比べて多くはあるが、初期の布上の残留率が 90% に達していることを考慮すると加水分解生成物は前二者よりはるかに多いことがわかる。50 °C という温度は TM の T_g (ガラス転移点) に近く、酵素作用を受けやすい形態を呈していると想像できる。一方、分解生成物 MA に注目すると、布上に残留する MA は 20% 程度にとどまり、また少量はジミリスチン (DM) の形で残留しているが 30% 近く液中に存在しており、早期の液中への

移行量としては上記 OA や LA の場合を上回る。しかも、10 min 間に生成された布上液中の MA 量の総和は OA や LA の場合に比べて多いことが示されている。分子構造からすれば、TO や TL より酵素分解を受けにくい TM の方が加水分解が良好に行われているという結果は前述のように基質が液中にあるより繊維上にあるほうが酵素作用を受けやすいことに起因すると考えられる。

時間経過と共に TM の酵素分解はさらに布上で大幅に進行し、30 min で 10%、それ以降 7 ~ 8% にまで減少して平衡に達する。それに対して布上の MA はその 40% が布上にとどまり、この時点では前述の 2 種類の FFA に比べて布上に残留する量がかかなり多いことが認められた。一方、液中の TM 量は液中に移行した TM がほとんど全部加水分解して生成されたものと、布上で生成されたものが加わって 47% に達し、この時点でも全二者の場合に比べて最も多量検出された。しかし、それ以降、前二者が時間経過と共にかなり増加して 60% あるいはそれ以上に達するのに対して、MA の場合は 30 min 以降ほとんど増加をみせず平衡に達し 2 h 後も 50% 程度にとどまった。それと共に布上の TM のレベルは TO や TL の場合に比べ、高いレベルを維持した。そのため、最終的に布上に残留する脂質の量 TM + MA は前述の二者を上回ることとなる。なお、MA の融点は 50 °C を上回るが、53.9 °C と 50 °C にきわめて近くガラス転移をおこして流動しやすい状態であるため液中への移行が起きると考えられた。

3.3.4 TP にみられる分解挙動

TP の場合を Fig. 6-4 に示す。TP はさらに融点が高いため、TM と同様にリパーゼ不在下では液中へ移行しない。リパーゼによる加水分解はきわめて特徴的で、酵素存在下においても TP の液中への移行はみられず、布上のみにおいて進行する。つまり、TM の場合と異なり、10 min 経過後においては布上に TP の形のまま 75% 近く存在するが、C₁₆ の TP になると融点も 50 °C をはるかに越え、布上における酵素分解が TM の場合のように進行しないことが示された。しかもその分解生成物パルミチン酸 (PA) は液中へは極く僅かしか移行しない。

時間経過と共に布上の TP 量は減少するが生成した PA はすべて布上に残留し、120 min 経過後も 30% 以上残留する。PA も約 65% 布上に残留する。このように布上の PA 量は TP 量の倍にも達するが、それがそのまま布上に残留するところが他の TG の挙動と異なるところである。このように融点が 60 °C を越える TG にリパーゼを働かせても分解生成物がそのまま布上に付着してい

るため脂質全体の除去にはほとんど寄与していないことになる。

以上のように同じ TG でも種類により酵素分解挙動に特徴ある差がみられ、特にそれらの融点により大きく支配されることが明らかに示された。これらの所見は布上に残留する TG とその分解生成物のみでなく、今回のように液中における挙動にも着目して得られた。

文 献

1. 小谷利子, 藤井富美子, 奥山春彦, 油化学, **28**, 914 (1979).
 2. 中西茂子, 横内良子, 山角美恵子, 日本家政学会第39回大会要旨集, 137 (1987).
 3. T. Fujii, T. Tatara, and M. Minagawa, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 796 (1986).
 4. T. Tatara, T. Fujii, T. Kawase, and M. Minagawa, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 1053 (1985).
 5. T. Hasimoto, T. Fujii, T. kawase, and M. Minagawa, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **34**, 606 (1985).
 6. 藤井富美子, 白石陽子, 川瀬徳三, 油化学, **34**, 446 (1985).
 7. T. Hasimoto, T. Fujii, and M. Minagawa, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **35**, 293 (1986).
 8. T. kawase, T. Hasimoto, T. Fujii, and M. Minagawa, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **34**, 530 (1985).
 9. 金 月仙, 川瀬徳三, 藤井富美子, 皆川 基, 油化学, **36**, 200 (1987).
 10. 藤井富美子, 金 月仙, 川瀬徳三, 皆川 基, 油化学, **37**, 280 (1988).
 11. W. M. Linfield, S. Serota, and L. Sivieri, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 1152 (1985).
 12. 中西茂子, 横内良子; 織学誌, **47**, 499 (1991)
-