グリセリド分布の一仮説

津 田 滋*

A New Hypothesis for Glyceride Distribution

Shigeru TSUDA

Abstract

It is possible to calculate glyceride distribution by the assumption that the group of saturated acids are distributed in 1, 3, and 2 positions of glycerides in order by variable degree, and the positions remained are occupied by the group of unsaturated acids. This "ordered distribution", named after its arrangement of acids, covers even distribution, modified Youngs' distribution, and random distribution. A few acid distribution curves suffice to explain the glyceride type distributions of many oils.

Calculated glyceride compositions of cacao butter agree well with analytical data, and those of corn oil permit to suppose that this oil may belong to even distribution, or more exactly, to strict ordered distribution.

1 緒 言

天然油脂のグリセリド分布については、広範な研究に基づき Hilditch¹⁾により均等分布説が提唱されてきた。その後 Kartha⁴⁾の制限無差別分布説が発表され、近年に至り Youngs⁵⁾や Vander Wal⁷⁾により位置異性体を含めてグリセリド型分布を計算する方法が発表された。

著者¹⁶⁾は別に Kartha の分布計算式は Vander Wal の分布の近似式と考えられること、Youngs の計算法には不備があるので改良 Youngs の分布と改めたことを報告した。

今回はグリセリドのなかにおける脂肪酸の分布にある配列の順序を考えることにより、均等分布から無差別分布にわたるグリセリド型の分布を連続的に示しうる分布法則を得たので、それについて報告する。この分布を脂肪酸の配列のようすから逐次配列分布と名付け、簡単な分析値からこの分布によるグリセリド組成を算出する方法を例示した。

2 逐次配列分布とグリセリド組成計算法

グリセリドの組成を考えるに当たり、そのなかの脂肪酸の分布状態をつぎのように考える。

1) グリセリドを構成する脂肪酸を飽和酸群と不飽和酸群に分けて考えた場合に、飽和酸群はグリセリドの1位置、3位置、2位置の順（豚脂のように2位置に飽和酸の多い油脂では2位置、3位置、1位置の順）に、ある度合で逐次配列してゆき、残余の位置を不飽和酸群が占めたと考えられる脂肪酸分布をとる。

2) 逐次配列の度合は油脂によって最も大きいものか

ら全く無いものまで変化し得て、逐次配列の度合のまったく無いもののほかは各位置の飽和酸量はすべて異なる。

3) 個々の飽和酸と不飽和酸は各位置に分布した飽和酸群、不飽和酸群中に配分される。

4) 脂肪酸はその位置内では無差別分布している。

このようにグリセリド中に脂肪酸が配列していると考えたとき、この油脂は逐次配列分布をしているとする。

油脂のグリセリド組成はつぎの方法により計算する。

1) グリセリドの1位置、2位置、3位置の飽和酸分率をそれぞれ a , b , c とするとき、グリセリド型およびその異性体は次式により求める。

$$\left. \begin{aligned} SSS &= abc \\ SSU &= ab(1-c) + bc(1-a) \\ SUS &= ac(1-b) \\ SUU &= a(1-b)(1-c) + c(1-a)(1-b) \\ USU &= b(1-a)(1-c) \\ UUU &= (1-a)(1-b)(1-c) \end{aligned} \right\} \dots (1)$$

2) $A, B, C \dots$ なる脂肪酸の1, 2, 3各位置における分率をそれぞれ $a_1, b_1, c_1 \dots, a_2, b_2, c_2 \dots, a_3, b_3, c_3 \dots$ とするとき、各グリセリドはつぎに示す例に準じて求める。

位置異性体を区別する場合はつぎの計算による。

$$\left. \begin{aligned} ABC &= a_1 b_2 c_3 + a_3 b_2 c_1 \\ BCA &= b_1 c_2 a_3 + a_1 c_2 b_3 \\ CAB &= c_1 a_2 b_3 + b_1 a_2 c_3 \end{aligned} \right\} \dots (2)$$

位置異性体を区別しない場合は上記の総和とする。

一般の油脂についてグリセリド型を求めるには、まず適当な方法で a, b, c を求める必要がある。つぎに各位置ごとの脂肪酸分率を求めれば各グリセリドはすべて計算により求められる。

* 大阪府立工業奨励館（大阪市西区江ノ子島上ノ町）
Industrial Research Institute, Osaka Pref.

つぎに計算例を示す。

(例 1) カカオ脂のグリセリド組成

パルミチン酸 (P) 26.2%, ステアリン酸 (S) 34.4%, オレイン酸 (リノール酸を含む) (O) 39.4% からなるカカオ脂のグリセリド型の分布が $S_3=2.5\%$, S_2U 76.8%, $SU_2=20.7\%$ と求められている²⁾。グリセリンの各位置が飽和酸で逐次占められていくとすると, 100, 82, 0% の飽和酸分布割合になるはずである。しかしこれでは S_3 が生成しないことになるので, 逐次配列性が少し崩れるとして飽和酸分布割合を変えてみて, 各グリセリド型の計算値が実験値に近似する飽和酸分布を試行錯誤法で求める。100, 79, 3% という飽和酸分布割合のときほぼ前記グリセリド型組成が得られる。カカオ脂の 2 位置はほとんどオレイン酸で占められている^{10)~15)} ので, 飽和酸分布を 100-3-79 と考える。さらにパルミチン酸とステアリン酸はこのなかに含有量に比例して配分されていると仮定すると, 各位置の脂肪酸分布はつぎのようになる。

$$1 \text{ 位置} \begin{cases} P & 43\% \\ S & 57\% \\ O & 0\% \end{cases} \quad 2 \text{ 位置} \begin{cases} P & 1\% \\ S & 2\% \\ O & 97\% \end{cases} \quad 3 \text{ 位置} \begin{cases} P & 34\% \\ S & 45\% \\ O & 21\% \end{cases}$$

グリセリド組成の計算結果を Hilditch の分析値²⁾ とともに 表-1 に示す。

表-1 カカオ脂のグリセリド組成

グ リ セ リ ド		計 算 値		分析値 ²⁾
トリ飽和グリセリド		2.4	2.4	2.5
オレオジパルミチン	P P O	0.1	14.3	6.5
	P O P	14.2		
オレオパルミストステアリン	P S O	0.2	37.9	51.9
	S P O	0.1		
	S O P	37.6		
オレオジステアリン	S S O	0.2	25.1	18.4
	S O S	24.9		
パルミトジオレイン	P O O	8.8	8.8	8.7
	O P O	0		
ステアロジオレイン	S O O	11.6	11.6	12.0
	O S O	0		
トリオレイン		0	0	0

(例 2) トウモロコシ油のグリセリド組成

Dutton ら⁹⁾によればトウモロコシ油の脂肪酸組成はつぎのように与えられている。

パルミチン酸 (P) 10.0%, ステアリン酸 (S) 2.7%, オレイン酸 (O) 26.7%, リノール酸 (L) 60.3%, リノレン酸 (L_n) 0.3%

この油が純逐次配列分布をとつているとすると, 飽和酸分布は 38.1-0-0 となる。個々の脂肪酸は含有量に比例して飽和, 不飽和各群中に分配されているとすると,

その脂肪酸分布はつぎのとおりである。

$$1 \text{ 位置} \begin{cases} P & 30.0\% \\ S & 8.1\% \\ O & 18.9\% \\ L & 42.8\% \\ L_n & 0.2\% \end{cases} \quad 2 \text{ 位置および} \quad 3 \text{ 位置} \begin{cases} P & 0\% \\ S & 0\% \\ O & 30.6\% \\ L & 69.1\% \\ L_n & 0.3\% \end{cases}$$

したがって各グリセリドの量は 表-2 のようになる。ただしグリセリドの位置異性体は区別していない。

表-2 純逐次配列分布によるトウモロコシ油のグリセリド組成

グループ	グリセリド	%	グループ	グリセリド	%
0	S S S	0		S L L	3.87
1	S S P	0		S O L_n	0.01
	S S O	0	5	P P L_n	0
2	S P P	0		P O L_n	0.06
	S P O	0		P L L	14.32
	S O O	0.76		O L L	27.12
	S S L	0		O O L_n	0.03
3	P P P	0		S L L_n	0.03
	P P O	0	6	P L L_n	0.12
	P O O	2.80		L L L	20.44
	P S L	0		O L L_n	0.24
	O O O	1.77		S L_n L_n	0.00
	S O L	3.43	7	P L_n L_n	0.00
	S S L_n	0		O L_n L_n	0.00
4	P P L	0		L L L_n	0.27
	P O L	12.69	8	L L_n L_n	0.00
	P S L_n	0	9	L_n L_n L_n	0.00
	O O L	12.00			

この値を Dutton らが求めた値と比較すると 表-3 のとおりである。

表-3 トウモロコシ油のグリセリド量の比較

グリセリド	分析値 ⁹⁾	計 算 値	
		逐次配列分布	無差別分布 ⁹⁾
グループ 4	29.7	28.6	29.9
" 5	37.3	41.6	40.2
" 6	20.8	20.8	22.8
O L L	24.4	27.1	30.1
P L L	13.1	14.3	10.0
L L L	22.0	20.4	22.4

3 考 察

グリセリド内における結合位置ごとの飽和酸の分布量を考へて, 別に報告¹⁶⁾したように式 (1) を得た。式 (1) および同じ考へに基づいて導いた式 (2) は逐次配列分布だけでなく脂肪酸がその位置内では無差別分布していると仮定する限りは, いかなる分布形式を考えた場合にも成立する一般解法である。これら計算式を用いることによりグリセリド型はもとより, 個々のグリセリドも容易に求めることができる。Vander Wal の分布計算式は式 (1) で $a=c$ とするものであり, 改良 Yongs の分布式は $c=S$ とするものである¹⁶⁾。

いま種々の度合で逐次配列した結果, グリセリドの各位置における飽和酸量 a, b, c が 図-1 のとおりになったとすると, そのときのグリセリド組成は 図-2 に示す

図-1 逐次配列分布における飽和酸分布曲線

図-2 逐次配列分布におけるグリセリド型分布曲線

図-3 Vander Wal 分布の飽和酸分布曲線

図-4 Vander Wal 分布のグリセリド型分布曲線

ようになる。

図-1 a, 図-2 a は逐次配列の度合の最も大きい場合であり、図-1 e, 図-2 e はその度合のまったく無い場合である。前者は飽和酸と不飽和酸のみに限定した場合の均等分布を示し、後者は無差別分布を示すものである。図-1 b は Hilditch¹⁾ が植物種子油に与えているグリセリド型分布曲線を、図-1 d は動物油脂、乳脂に与えているグリセリド型分布曲線を与えるように作成した飽和酸分布曲線である。

図-1 a から 図-1 e に至る中間の脂肪酸分布曲線の形状は無数に考えられるが、図示のように図の中心に対して点対称をなす形状をとりつつ連続的に変化することを考えることにより少数の脂肪酸分布曲線で多数の油脂のグリセリド型分布を説明できる。

飽和酸の 1, 2, 3 各位置への分布をこのように図示す

ることによって、均等分布から無差別分布に至る過程を理解することが容易となり、また後述のように改良 Youngs 分布¹⁶⁾ の占める位置も明らかとなる。

Kartha の制限無差別分布は Vander Wal の分布で位置異性体を考えない場合の近似式と考えられることを述べた¹⁶⁾ が、Vander Wal⁷⁾, Dutton⁸⁾, Coleman¹⁰⁾ の 1, 3 位の脂肪酸組成を等しいとする分布は図-3 に例示した飽和酸分布と図-4 に示すグリセリド型分布を示すものである。

この分布は Kartha の計算値に対して Hilditch⁹⁾ が指摘しているように SU_2 量が少なく示され、飽和酸量 33.3% において SU_2 の値が 44.44% から 50% の範囲の値しか与えないものである。

改良 Youngs 分布は図-1 d の c 線を直線とみなした場合に相当する。すなわち S が 1/3, 2/3 における SU_2 , S_2U が 55% 前後から以下無差別分布に至る逐次配列分布の近似計算式であって、この範囲では実用上 c 線は直線とみなしてよい。Youngs が新しい価値のある分布を考案⁵⁾ しながら、算出法の不備のため自説を放棄⁶⁾ するに至ったのは惜しむべきである。

図-1 b および 図-1 d は前述のとおり Hilditch の作成したグリセリド型分布曲線をもとにして作成したものである。しかし Hilditch の均等分布では脂肪酸のグリセリド内における配列位置、したがってグリセリドの位置

異性体についてはまったく考慮していないものであり、また構成脂肪酸全部についても均等分布を考えている。

これに反し著者のここに提唱した逐次配列分布は飽和酸と不飽和酸の 2 群にわけて考えた場合にのみ図-1, 図-2 の関係があるとするものであって、個々の脂肪酸はこれら各群のなかでさらに分配されていると考えるものである。この分配については脂肪酸の種類によって優先性あるいは specificity があると思われる^{10), 14), 15)}。しかし計算例では一応含有量に応じて分配されているものと考えて組成を算出した。

逐次配列分布の一番の欠点は逐次配列の割合の変化、あるいは飽和酸分布曲線の形状を具体的に数値で示し得ないことで、Vander Wal の分布のように簡単な分析値から脂肪酸の分配値を求め得ないことである。しかし平均値的な分布曲線 (図-1 b, c, d など) から概数を推定することは可能であるし、また脂肪酸分布曲線をまったく考えなくてもグリセリド組成を算出する。

b , S_3 が既知であれば a , b , c を求めることができる。この場合分析精度、特に S_3 の値が小さいときはその分析精度が計算結果に大きく影響を与える。1, 2, 3 位置への飽和酸の分布割合が決まればグリセリド型分布は定まり、逆にグリセリド型分布が決まれば飽和酸の分布割合も定まる。したがってグリセリド型分布値が正確に求められれば、この分布値に最も近くなるように試行錯誤法で飽和酸の分布を決めることも一方法である。この場合にはグリセリド型分布の計算法にはならないことは当然で、さらに細かくグリセリド組成を計算するときのみ有用である。例 1 の計算はこの方法によったものである。 b が不明であればやはり試行錯誤法によらねばならない。 $S_3=0$ のときには S_2U の値を用いて a , b , c を求めることも可能であるが、やはり全グリセリド型に合うように a , b , c を決定する方がよい。

天然油脂のグリセリド組成が逐次配列分布をなしているかどうかは、グリセリド合成のメカニズムが決定的にはわかっていない現在では実験的に確かめるよりない。

カオ脂の個々のグリセリド組成が Hilditch²⁾ の求めた実測値とも著しく異なるにもかかわらず、Dutton⁸⁾ が分析し、また計算した値とよく合致しているのは本計算法の正しいことの一証左であろう。飽和酸含量が大で高度に逐次配列している油では著者の方法、Dutton の方法いずれによるもほぼ同じ値を与えるものであるからである。

例 2 は従来簡単な計算法のなかった均等分布の計算法と考えてよい。ただし Hilditch のように各脂肪酸の均等分布を考えず、飽和酸と不飽和酸のおおの分布は別々に考えることは前に述べたとおりである。Dutton⁸⁾ が向流分配の結果から均等分布を否定して無差別分布に従うとしたトウモロコシ油も均等分布、さらに正確には高度の逐次配列分布をしているものと考えて差支えなく、再検討を要しよう。飽和酸含有の少ない油は高度に逐次配列分布をしてもグリセリド組成は無差別分布に近づくものである。(昭和 37 年 2 月 18 日受理)

文 献

- 1) T.P. Hilditch, "The Chemical Constitution of Natural Fats", 3rd ed. (1956)
- 2) T.P. Hilditch, *ibid.* p. 330
- 3) T.P. Hilditch, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 433 (1954)
- 4) A.R.S. Kartha, *ibid.*, **30**, 326 (1953)
- 5) C.G. Youngs, *ibid.*, **36**, 664 (1959)
- 6) C.G. Youngs, *ibid.*, **38**, 62 (1961)
- 7) R.J. Vander Wal, *ibid.*, **37**, 18 (1960)
- 8) H.J. Dutton, C.R. Scholfield, T.L. Mounts, *ibid.*, **38**, 96 (1961)
- 9) C.R. Scholfield, J. Nowakowska, H.J. Dutton, *ibid.*, **38**, 175 (1961)
- 10) M.H. Coleman, *ibid.*, **38**, 685 (1961)
- 11) E.S. Lutton, *ibid.*, **34**, 521 (1957)
- 12) P. Savary, J. Flanz, P. Desnuelle, *Biochim. Biophys. Acta*, **24**, 414 (1957), *C.A.*, **51**, 15148 (1957)
- 13) D. Chapman, A. Crossley, A.C. Davies, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1502
- 14) F.H. Mattson, E.S. Lutton, *J. Biol. Chem.*, **233**, 868 (1958)
- 15) F.H. Mattson, R.A. Volpenhein, *ibid.*, **236**, 1891 (1961)
- 16) 津田, 本誌, **11**, 433 (1962)

デキストラン誘導体の合成 (第 1 報)

アシルデキストラン

原 一 郎*・金子 弘*・藤井 勤也**・安 藤 進*

Synthesis of Dextran Derivatives. I.

Acyl Dextran

Ichiro HARA, Hiroshi KANEKO, Kinya FUJII and Susumu ANDO

* 東京医科歯科大学教養部 (市川市国府台)

Dept. of Premedical and Predental Course, Tokyo Medical and Dental Univ.

** 千葉大学文理学部 化学教室 (千葉市小仲台)

Faculty of Liberal Arts, Chiba University