国際油脂研究学会 (ISF) 第 11 回世界会議について

福 住 一 雄

名古屋大学工学部応用化学科 (名古屋市千種区不老町)

On the 11th World Congress of the International Society for Fat Research

Kazuo FUKUZUMI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University
(Furō-chō, Chikusa-ku, Nagoya)

国際油脂研究学会は、2年ごとに世界各地で世界会議を開催し、油脂化学に関する研究発表講演、討論を行ない、世界油脂化学の発展に大いに寄与している。今年6月18日～6月22日スウェーデン国 Göteborg 市においてその第11回世界会議が開催された (ちなみに第9回世界会議はオランダ国 Rotterdam 市で、第10回世界会議は米国 Chicago 市で行なわれた)。筆者はこの第11回世界会議で40分間の特別講演を行ない、座長をもつとめたので、以下同会議の概要を述べる。

写真-1 Göteborg 市芸術館 (カクテルパーティー開催)

北欧はちょうど一年中で一番よい気候で、日本における春のような季節であった。世界 35 カ国から、550 名が参加し、230 件のぼる研究発表が行なわれ (実数 220 件)、きわめて盛会であって、創意に満ちたすばらしい研究が多数あり、表現は適切でないが油脂化学におけるオリンピックの観があり、世界油脂化学発展の源泉とみてさしつかえがないと思った。6月18日 Chalmers 工科大学で登録が行なわれ、6月18日夕、カクテルパーティーが芸術館であり、6月19日開会式が音楽堂であった、6月19日～21日 Chalmers 工科大学講義室で7会場に分かれて研究発表が行なわれた。また同大学で分析機器などが展示されていた。なお6月19日～21

日音楽堂で4件の一般講演があった。日本からは5名出席し、3名が研究発表を行なった。ちなみに ISF 会長は Bergström, ISF 幹事は Marcuse, 会議幹事は Larsson であった。いずれもスウェーデン人である。

今度の会議は、スウェーデンで行なわれたこともあって、かなり生化学分野関連研究が目立ち、化学者のみならず医学者も出席していた。とくに著者の興味をひいた研究は、一連のソ連研究者による天然ジオール脂質の研究、西独の研究者による微生物によるヒドロペルオキシドの還元研究、スウェーデンの研究者 (Bergström ら) による プロスタグランジンに関する研究 (一般講演)、アメリカの研究者による NMR 化学シフト試薬の研究、イタリアの研究者による油脂欠乏食の新生動物に与える影響に関する研究であった。なお著者の“過酸化脂質、アテローム性動脈硬化症、およびガン (癌) の相互関係”については大いに興味を持たれ、討論時間が足りなくなるほど質問があり、スウェーデン Medical Tribune の記者が著者の講演原稿を複写してゆくほどであった。総じて創意の点ですぐれた研究が多くまことに有意義であると思った。

つぎに各部門、各シンポジウムで著者が興味をもった

写真-2 Göteborg 市音楽堂 (開会式、一般講演)

写真-3 Chalmers 工科大学講義室 (研究発表講演, 討論)

諸研究について述べる。まず各部門, 各シンポジウムおよびそれぞれにおける発表件数について述べれば,

部 門

1: 脂質生合, 成組成および分析	発表件数 55
2: 臨床問題に関連ある脂質代謝	29
3: 食品中の脂質	14
4: 界面化学	11
5: 油脂処理	21
6: 工業用脂肪酸	16

シンポジウム

1: 風味および脂質	9
2: 脂質生物物理	11
3: 脂質酸化分析	13
4: リパーゼ, リボキシジェナーゼ, および 関連酵素	33
5: 海産動物油	8

前にも述べたようにこの会議においては生化学関連分野の研究の比重が大であった。地球の資源の上からも, 将来工業的にも生物資源に好むと好まざるとにかかわらず依存せざるをえなくなるであろうことを考慮すれば, この傾向は, たとえ本会議において土地柄とくに顕著であったとしても, 必然的であったと思われる。

部 門 1

部門1で興味をもったのはつぎの12件であった。

1) 部分的水素添加油を加えた飼料および無添加飼料を投与したネズミの肝臓ミトコンドリア膜の脂質組成; Holmer (デンマーク)。ミトコンドリアのリン脂質膜中のリン脂質脂肪酸中に, *trans* 脂肪酸が含まれていることを見いだした。

2) -20° および -80°C で貯蔵された赤血球抽出物のリン脂質組成変化; Haskó-Breuer ら (ハンガリー)。人の赤血球リン脂質は, 貯蔵中に通常減成される。これは自動酸化によるのであるが, これを避けるために赤血球脂質をクロロホルムにより抽出し, これをヘプタン中に溶かし, 窒素ふんいき封管中暗所において BHT の存在下それぞれ -20° , -80°C で貯蔵した。このような貯蔵をすれば, 抽出後直ちに赤血球脂質を処理する必要はない。

3) 脂質誘導体の構造決定における NMR 化学シフ

ト試薬; Swern ら (アメリカ)。最近ある希有元素, とくにユーロピウム Eu(III) およびプラセオジウム Pr(III) の錯体により, 希有金属に配位しうる非結合電子をもつ官能基含有化合物の NMR スペクトルが, 化学シフトを起こすことがわかった。この化学シフトは, 問題のプロトンと錯体金属原子との距離が小さいほど大である。化学シフトの大いさは, 基質に対する化学シフト試薬のモル比にも関連がある。この比が1に近づくにつれ, 一般にこのシフトは最大になる。二重結合の位置, 分枝および置換基の測定に, 化学シフト試薬を使用した。

4) トリメチルシリル誘導体を用いる NMR スペクトルによる有機水酸基のマイクロ定量; Hase ら (フィンランド)。水酸基がトリメチルシリル誘導体を形成することを利用する。これにより感度は9倍になる。脂肪酸, 重合脂肪酸, 第三アルコールおよびフェノール類の水酸基価測定に適用した。

5) シクロプロパン脂肪酸; van der Horst ら (オランダ)。シクロプロパン脂肪酸は今まで, バクテリア, 原生動物, および植物中に生成すると報ぜられた。しかしこの研究でアフリカ産ヤスデの雌の脂質中に存在することが明らかになった。

6) シクロプロパン炭化水素; Oudejans (オランダ)。シクロプロパン炭化水素は, いくつかの海藻中にのみ存在するといわれていたが, ヤスデの雌の脂質中に存在していることが解明された。

7) 脂質加水分解生成物中ジオールの定量; Ushakov (ソ連)。エタングジオールおよび $\text{C}_3\sim\text{C}_4$ 二価アルコールを含む脂質が天然油脂の広汎な成分であることを解明した。通常これらの脂質はカラムあるいは薄層クロマトグラフィーにより分離されない。しかしジオールは, 天然

写真-4 Chalmers 工科大学研究室 (展示)

脂質を加水分解あるいはメタノリシスし、遊離する多価アルコールをガスクロマトグラフィーにかければ検出できる。エタンジオール、プロパンジオール-1,2 および -1,3; ブタンジオール-1,2, -1,3, -1,4 および -2,3; ペンタンジオール-1,5; ヘキサンジオール-1,6 などを、遊離アルコール、それらのアセテートおよび TMS-エーテルとして分析した。

8) 天然産アシルアルキルおよびアシルアルク-1-エニルジオール誘導体の構造研究および海産動物脂質中のジオール誘導体含有量; Vaver ら (ソ連)。天然ジオール脂質の最も広汎な型の一つは、アルキルおよびアルク-1-エニルジオールの脂肪酸エステルである。中性脂質の加水分解生成物のガスクロマトグラフィー、塩化ホウ素減成生成物の質量分析により構造を研究した。多数の海産無脊椎動物およびいくつかの魚中にエタンジオールがかなりの量存在している。

9) グリセリンのエーテルおよびエーテルエステルの多形型の赤外線吸収スペクトル; Seher ら (西ドイツ)。脂質の多形型はX線回折、示差熱分析、および赤外分光法で区別する。グリセリンのアシル誘導体の多形については多数の研究があるが、グリセリンのアルキル誘導体についてはほとんど研究されていなかったもので、これらにつき赤外分光法により探究した。

10) 赤外分光法によるトリグリセリドの研究; de Ruig ら (オランダ)。固体状態の純粋なトリグリセリドの赤外線吸収スペクトルから、結晶性状および脂肪酸基の鎖長がわかる。これを天然油脂の同定に利用する。

11) 脂肪の自動融点測定法; de Man ら (カナダ)。Mettler FP 3 自動滴下点装置を用いて、多数の食用脂製品の融点を自動的に測定した。

12) モノエン脂肪酸中に存在する二重結合の位置を決定する新方法; Ucciani ら (フランス)。セミミクロの規模で低温オゾン化し、生成オゾンドにつき、つぎの新還元法を用いた。その一つは、トリフェニルホスフィン還元により、アルデヒドおよび酸アルデヒドにする。他の一つは、ナトリウムボロヒドリド還元によりアルコールおよび酸アルコールにする。後の処理はガスクロマトグラフィーによる。

部 門 2

部門 2 で興味があるのはつぎの 5 件である。

1) 過酸化脂質、アテローム性動脈硬化症、およびガンの相互関係; 福住 (日本)。著者および協同研究者はアテローム性動脈硬化症動脈血管およびガン組織中に *trans-trans* 共役ジエンヒドロペルオキシドが存在することを証明した。アテローム性動脈硬化症およびガンの発生原因を説明するためにいわゆる“過酸化脂質説”を、著者は提出した。すなわちそれぞれ“酸化脂質は動脈血管中においてタンパク質複合体を生成し、コレステ

リンあるいはコレステリンエステルのような脂質が、動脈血管中のこの複合体の周囲に沈積する”。および“ガンは生体内に蓄積される酸化脂質により発生する”。しかしガンは動脈においては原発しない。この部分において細胞分裂はほとんど行なわれないからである。ただし新鮮な油脂の摂取は必スであり推奨されることである。また著者らはデオキシリボ核酸 (DNA) およびリボ核酸 (RNA) のラジカルが DNA および RNA を過酸化脂質と処理することにより生成すること、およびガン組織中のラジカルは、この DNA ラジカルおよび RNA ラジカルからなることを電子スピン共鳴スペクトルにより確かめた。これらの事実は上述発ガンに関する仮説の直接的証明になるう。

2) 人間に対するショ糖投与; Björntorp ら (スウェーデン)。人間にショ糖を投与することにより、血ショウトリグリセリドは増大し、対照に比し血ショウコレステリンは 1 時的に減少した。

3) ドコセン酸の栄養効果; Beare-Rogers (カナダ)。ネズミにドコセン酸を与えると冷寒時に生存する率が減ずる。

4) 若者に対する長期にわたるエタノール投与が脂質代謝に及ぼす効果; Belfrage ら (スウェーデン)。エタノールを 5 週間若者に投与したとき、大部分の人の肝臓中に脂質が急激に蓄積する。しかし投与をやめてから 1 ~ 2 週間で正常値にもどる。

5) ヒト血小板におけるプロスタグランジンの合成; Srivastava ら (デンマーク)。ヒト血小板は、 ^{14}C -ラベル酢酸エステルおよび必ス脂肪酸誘導体からプロスタグランジンを合成することがわかった。

部 門 3

部門 3 ではつぎの 1 件に興味をもった。

1) 油脂欠乏食、ミルクの脂肪酸組成、および新生動物の脳脂質; Paoletti ら (イタリア)。妊娠しているネズミに分娩前 1 週間油脂欠乏飼料を与えることにより必ス脂肪酸を欠乏させると、ミルク脂の脂肪酸組成は急激に変化する。かつまた新生動物の体および脳成長は減退し、脳リン脂質の脂肪酸組成は変化してくる。

部 門 4

部門 4 で興味をもったのはつぎの 2 件であった。

1) 甲殻類の胃液からの界面活性剤の単離とその性状; Holwerda ら (オランダ)。甲殻類の胃液は低い表面張力値を有する。たとえばザリガニの 37 dyne/cm, エビの 34 dyne/cm。この界面活性物質を抽出、沈殿、クロマトグラフィーにより単離した。白色粉状物質で脂肪アシルタウレートなどからなる。

2) 牛脂セッケンを基剤とする洗剤; Maeker ら (アメリカ)。直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩のビルダーとして用いられる無機リン酸塩は、公共用水の富染

養化を起こすと最近非難されている。これら製品のリン酸塩含有量削減、炭酸塩によるおきかえ、および非イオン洗剤を陰イオン洗剤のかわりに使用することによってこの非難に対処してきた。炭酸塩ビルダーの性状は充分であるが、人類に対する安全性の問題が起こってきた。この洗剤問題解決方法としてセッケン基剤系への復活を提示した。セッケンは軟水におけるすぐれた洗浄力、すぐれた生分解性、および安全性を有する。これは長年にわたり確立されたことである。セッケンの硬水中における無効性を克服するために、油脂誘導体石灰セッケン分散剤を用いた。たとえばセッケンとともに該剤としてナトリウムメチル α -スルホタローエートを使用し、洗浄力試験を行ない、一般的なリン酸塩含有型洗剤による結果と比較した。

部 門 5

部門5では興味があるのはつぎの1件である。

1) 水および界面活性剤水溶液を用いる脂質中の固体相および液体相の分離; Rac (ユーゴスラビア)。脂質の固体相および液相の分離は、しばしば困難である。この分離に界面活性剤水溶液を用いた。たとえばマッコウ鯨油からマッコウ鯨ロウの分離、脱色処理油から活性白土の分離、豚脂および牛脂の分別に適用し好結果を得た。

部 門 6

部門6ではつぎの5件に興味をもった。

1) 共役オクタデカジエン酸メチルのオリゴメリゼーション; Gupta (西ドイツ)。共役オクタデカジエン酸メチルは、不活性溶剤中において SnCl_4 , FeCl_3 , AlCl_3 , および TiCl_4 の影響下にオリゴメライズする。このオリゴマーの収率はよく、非常に少量のダイマーおよびトリマーが存在するのみである。

2) 脂肪アミンおよびそれらの誘導体の用途における最近の進歩; 喜多 (日本)。花王石鹸からの発表である。脂肪アミンおよびそれらの誘導体には、次のような種々の用途がある。1. 家庭用繊維柔軟剤 (静電防止性をもつ)、2. サラ (皿) 洗剤への新添加剤、3. プラスチックスへの静電防止剤、4. 道路舗装剤 (抗スリップ)、5. ペイント添加剤、6. 道路用アスファルト乳化剤、その他。

3) オクタデセン酸エステルの不均一系接触 *cis-trans* 異性化および二重結合移動機構; Heertje ら (オランダ)。オレイン酸メチルおよびエライジン酸メチルの *cis-trans* 異性化および二重結合移動生成物への放射性水素ガス ($^3\text{H}_2$) による放射性の付与につき研究した。*cis-trans* および *trans-cis* 異性化において、一つの ^3H 原子が導入されるが、異性体そのものには導入されない。二重結合移動生成物に導入された ^3H は、 $^3\text{H}_2$ の半分の原子比活性しか持たない。これは二重結合への水素

の付加が起こる前に水素引き抜きが行なわれたことを示す。

4) 共役二重結合を含む脂肪酸の自動酸化に及ぼす重金属塩の影響; Pekkarinen (フィンランド)。 α -エリオステアリン酸、 β -エリオステアリン酸、および 9-*trans*, 11-*trans*-オクタデカジエン酸の酢酸中あるいは90% (vol/vol) 酢酸-水混合物中における自動酸化に及ぼす酢酸銅、マンガン、およびコバルトの影響について研究した。酢酸塩の濃度は 10^{-6}M ~ 10^{-2}M であった。非共役二重結合を含む脂肪酸エステルの自動酸化の場合、微量の重金属は著しい促進作用を示す。しかし本研究の場合酢酸銅はとくに反応を遅引させることがわかった。酸素の二重結合系への付加の結果、ジラジカルが生成しよう。その不對電子のスピンは平行であり、三重項状態であろう。常磁性イオン (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+}) によりジラジカルは破壊され、その結果反応速度が遅くなる。

5) 銅-対ニッケル-水素添加大豆およびアマニ油。それらの風味、安定性、におい、および組成; Cowan ら (アメリカ)。銅-水素添加大豆油の組成は、ニッケル-水素添加大豆油の組成に定性的には非常に類似しているが、定量的には相違する。

シンポジウム 1

シンポジウム1では興味があるのはつぎの2件である。

1) ω -3, 6, 9...不飽和脂肪酸を含む油中に生起する悪い風味; Meijboom ら (オランダ)。二重結合 ω -3, 6, 9あるいは ω -3, 6, 9...をもつ不飽和脂肪酸の分解生成物は、2-*trans*, 4-*cis*, 7-*cis*-デカトリエナールであろう。このトリエナールが強度に自動酸化されたリノレン酸、大豆油、アマニ油、および魚油中に存在することを確かめた。

2) アミノ酸の熱分解風味化合物に及ぼす脂質の影響; Nawar ら (アメリカ)。アミノ酸のみ、トリグリセリドのみ、両者混合物を減圧で $180\sim 270^\circ\text{C}$ に1hr加熱した。揮発性分解生成物を減圧蒸留で集め、ガスクロマトグラフィーおよび質量スペクトロメトリーで分析した。炭化水素、アルデヒド、酸、ケトン、アミド、およびニトリルなどを同定しえた。

シンポジウム 2

シンポジウム2ではつぎの2件に興味をもった。

1) ジオールリン脂質および膜; Barsukov (ソ連)。最近の研究でジオール脂質が多数の天然資源中に存在することが明らかになった。それらの生物学的役割は不明である。しかし多数のジオールレシチンは著しい膜活性をもっていることが明らかになった。

R=stearoyl あるいは oleoyl

$$n=2\sim 6$$

すなわちこれらにつき K^+ および Na^+ 透過性を測定したところ、該膜活性は顕著であるが、ジオール脂質の構造に左右され、プロパンジオール同族体 ($n=3$) で最大になった。

2) 膜脂質表面層における崩潰挙動と多層形成; Larsson (スウェーデン)。膜を通過する物質の移動機構について検討した。

シンポジウム 3

シンポジウム 3 で興味があるのはつぎの 5 件である。

1) 乾燥物質における脂質酸化尺度としての消費酸素自動測定用新装置; Marcuse (スウェーデン)。脂質酸化の動力学研究に資するために、自動 Warburg 装置を作成し、酸素吸収量を測定した。

2) 脂肪酸エステル混合物の共酸化中、それらの過酸化化物比率に影響を及ぼす因子; Hammond ら (スコットランド)。脂肪酸メチル過酸化物をヨウ化カリウムでアルコールに変え、ブチルエステルに変換し、尿素分別により濃縮し、これを薄層クロマトグラフィーにかけた。この改良過酸化物定量法を用い、脂肪酸エステル混合物の共酸化について探究した。

3) モノエン脂肪酸自動酸化のデジタルコンピューターシミュレーション; Pazlar (チェコスロバキア)。脂質の自動酸化中の化学反応の追跡に、デジタルコンピューターをはじめて用いた。

4) クロロフィルを触媒とするオレイン酸メチルの自動酸化中に生成する物質; Enzo (イタリア)。クロロフィル存在下オレイン酸メチルの光化学酸化中生成する物質を薄層クロマトグラフィーにより単離した。これを接触還元し、トリメチルシラン誘導体にして、ガスクロマトグラフィーおよび質量スペクトロメトリーにより分析した。ガスクロマトグラムにおける単一ピークは、9, 10, 11 位置に OH 基を有する異性体混合物であった。

5) 油脂のゲル浸透クロマトグラフィー; Unbehend ら (西ドイツ)。脂質酸化の研究に、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いた。グリセリド混合物、フライ前後の

ヒマワリ油などのガスクロマトグラムを検討した。

シンポジウム 4

シンポジウム 4 ではつぎの 2 件に興味をもった。

1) リポキシジェナーゼ反応中における異性化リノール酸ヒドロペルオキシド; Leu ら (スウェーデン)。リポキシジェナーゼは、リノール酸酸化を接触化し、二つの異性体すなわち 9-ヒドロペルオキシ-オクタデカ-10, 12-ジエン酸 および 13-ヒドロペルオキシ-オクタデカ-9, 11-ジエン酸を生成する。この異性体比を新しいガスクロマトグラフィー技術により求めた。

2) 微生物によるリノール酸ヒドロペルオキシドの還元; Grosch ら (西ドイツ)。トリグリセリドを代謝する 36 種の微生物を新鮮なニンジンから単離した。予備実験ではどの種類もヒマワリ油エマルションの自動酸化を促進せず、それらの多くは遅引した。11 種をヒドロペルオキシドで培養したところ、そのうちの二つ (MO 25 および酵母 29) はヒドロペルオキシドを急速にかつジエン系を徐々に減成した。酵母 29 はヒドロペルオキシドをリノール酸よりもよく代謝し、この過程で繁殖した。酵母 29 をヒドロペルオキシドで培養してから、化合物を培養媒体から単離した。この化合物は、薄層クロマトグラフィーと質量スペクトロメトリーにより 9- および 13-ヒドロキシオクタデカジエン酸であると確かめられた。酵母 29 を水洗し、緩衝液中に懸濁し、超音波処理によりホモジナイズした。さらに遠心分離しその上澄液を採取した。上澄液のみではヒドロペルオキシドを分解しえなかった。上澄ミ液にグルタチオンを加えた系は、ヒドロペルオキシドを分解し相応するヒドロキノン酸にする。酵母 29 およびその上澄ミ液の抗酸化能について検討した。

シンポジウム 5 には、とくに興味をひくものがなかった。

以上実数 220 件の研究発表中とくに著者の注意をひいたもの 37 件につき概説したが、このほか幾多のすぐれた研究発表があったことを付記してこの稿を終わる。

(昭和 47 年 7 月 25 日受理)