講 座

脂 質 (Ⅲ)

高 木 徹

北海道大学水産学部 (函館市港町)

Lipids (Ⅲ)

Tōru TAKAGI

Faculty of Fisheries, Hokkaido University
(Minato-cho, Hakodate)

2 単純脂質

2.1 脂肪酸*

C ポリエン酸¹⁾ 2個以上不飽和結合をもつ脂肪酸は多不飽和脂肪酸 (Polyunsaturated Fatty Acid) と呼ばれるが、二重結合のみを含むときはポリエーテル脂肪酸 (Polyethylenic Fatty Acid, Polyethenoic Fatty Acid, Polyenoic Fatty Acid) と呼ぶ。脂質のみを取り扱う場合にはポリエーテル酸 (Polyenoic Acid) と略称する。ポリエーテル酸は大別すると次のように分類される。

(1) 非共役ポリエーテル酸

A. Methylene-interrupted ポリエーテル酸

B. Nonmethylene-interrupted ポリエーテル酸

 $(-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}-)$ A. $n=1$ B. $n \geq 2$

(2) 共役ポリエーテル酸

 $-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CH}_2-$ $n \geq 1$

その他、アレンポリエーテル酸も発見されている ($-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-$)。

本文では Methylene-interrupted を MID, Nonmethylene-interrupted を NMID と略記する。NMID は一般的にかなり広く使用されている略号である²⁾。

ポリエーテル酸は生物中に脂質構成成分として広く分布し生物にとり重要な機能をもつ。ただし、細菌、藍藻はすべて前核細胞 (Procaryotic cell) よりなり、それ以外の真核細胞 (Eucaryotic cell) をもつものと異なり、脂質中の脂肪酸は飽和酸とモノエン酸よりなり、ポリエーテル酸を全く含有しない^{3),4)}。また、この講座の前回示した表を見てわかるように、木ろうのような植物脂やろうエステルを主成分とする動植物ろうにはポリエーテル酸が存

* 前回 A. 飽和脂肪酸, B. モノエン酸。

在しないもの、存在したとしても微量なものがある。

以前は共役ポリエーテル酸は、天然には MID ポリエーテル酸か、共役ポリエーテル酸のみが存在すると考えられていた時期があったが、最近になり NMID ポリエーテル酸の存在が明らかにされた。NMID ポリエーテル酸の研究は、現在も多くの研究者が従事している興味ある課題である。この酸は多数の動植物中に比較的少量ではあるが広く分布することがわかってきた。

非共役ポリエーテル酸 MID ポリエーテル酸は末端アルキル基の炭素数、全炭素数、二重結合数により、その構造が表現できる。たとえば、リノール酸は 18:2 (9,12) と略記されるが 18:2($n-6$) とも示されることがある。また、IUPAC-IUB による脂質命名法でなく、在来の ω (オメガ) を用いる 18:2 (ω 6) の表現もなお用いられている。

脂肪酸の生化学については、まとめて別の章で述べるが、生体内における脂肪酸の構造は 図-1 に示すように相互に関連性を持ち、生体脂質中のポリエーテル酸は系列的に示されることが多い。動物の場合には二重結合が新

図-1 ねずみ肝臓の $n-6$, $n-7$, $n-9$ 脂肪酸生成の推定経路⁵⁾

しく入るときは、既存の二重結合もしくは MID 二重結合系とカルボキシル基の間のアルキル鎖に入るの、末端アルキル基の炭素数は変化しない。このために、図に示したように ($n-x$) 系別にポリエン酸を分類できる。

表-1~3 に天然に存在するポリエン酸の構造と所在例を示した。ジエン酸ではリノール酸が最も広く、また多量に存在する。リノール酸、リノレン酸は植物油の非共役ポリエン酸の主成分で、オレイン酸から次の経路で合成される。

表-1 非共役ジエン酸の構造と所在

炭素数	MID		NMID	
	二重結合	所 在 例	二重結合	所 在 例
16	7,10	アネモネ ⁶⁾	6,10	なたね油
	9,12	アカシヤ, milkweed (ががいも科)		
	3,6	海そう ⁷⁾		
18	9,12	動植物全般 (リノール酸)	5,9	トール油, <i>Taxus baccata</i> ¹⁸⁾
	11,14	えび ⁸⁾	5,11	いちょう ¹⁴⁾
	6,9	<i>Picramnia sellowii</i> ⁹⁾	10,15 11,15	} <i>Limnanthus</i> ¹⁵⁾
20	11,14	ねずみ ¹⁰⁾ , なたね油	5,11	ねずみ ¹¹⁾ , かき ²⁾ , えび ⁸⁾ , いちょう ¹⁴⁾
	13,16	ねずみ ¹¹⁾ , えび ⁸⁾	5,13	かき ²⁾ , えび ¹⁵⁾ , くらげ ²⁾
	8,11	ねずみ ¹¹⁾	5,15	かき ²⁾
	10,13	ねずみ ¹¹⁾	7,11	えび ¹⁵⁾
			7,13	えび ¹⁵⁾
22	13,16	ぶた ¹²⁾	5,13	<i>Limnanthes</i>
			7,13	かき ²⁾ , えび ¹⁵⁾
			7,15	かき ²⁾ , えび ¹⁵⁾
			7,17	くらげ ²⁾ , えび ¹⁵⁾
			9,13	えび ¹⁵⁾
			9,15	えび ¹⁵⁾
			9,17	えび ¹⁵⁾

表-2 非共役トリエン酸の構造と所在

炭素数	MID		NMID	
	二重結合	所 在 例	二重結合	所 在 例
16	6, 9,12	甲殻類 ¹⁶⁾		
	7,10,13	ほうれんそうの葉 ¹⁷⁾ , こけ ¹⁸⁾		
18	9,12,15	植物など全般 (リノレン酸)	5, 9,12	あかざ科 ²⁴⁾ <i>Teucrium depressum</i> (しそ科) ²⁵⁾
	6, 9,12	月見草 ¹⁹⁾ , かえて ²⁰⁾ , アネモネ ⁶⁾ , プランクトン ²¹⁾ , 海そう		
	5, 8,11	ねずみ		
20	11,14,17	なたね油	5,11,14	ねずみ ⁵⁾ , なぎ ²⁶⁾ , いちょう ¹⁴⁾ <i>Caltha palustris</i> ²⁷⁾
	7,10,13	ねずみ ⁵⁾		
	8,11,14	ねずみ ⁵⁾ , とくさ類 ²²⁾		
	5, 8,11	ねずみ ⁵⁾		
22	7,10,13	ねずみ ⁵⁾		
	8,11,14	ねずみ		
	10,13,16	ねずみ ²³⁾		

ように (1) 脱水素, (2) 異性化, (3) OH 付加, (4) 脱水により生成すると推定されている^{37), 38)}。

D トランス酸

動植物脂質より発見されたトランス酸を表-5 に示す。1928 年に天然油脂より *trans*-11-オクタデセン酸 (バクセン酸) が最初にトランス酸として発見された。乳脂, 牛脂のトランス酸以外のトランス酸の大部分は 1950 年以降に発見された⁴⁰⁾。

表-5 トランス酸の構造と所在例

脂肪酸二重結合	所 在 例
16:1	$t3$ ほうれんそうの葉 ⁴⁷⁾ , <i>Helenium bigelowi</i> (きく科) ⁴⁸⁾ , かぼちや葉 ⁴⁹⁾ $t6$ いそぎんちゃく ⁴⁶⁾ , 海がめ ⁴⁵⁾ , くらげ ⁴⁶⁾ , さんご ⁴⁶⁾ , まんぼう ⁴⁷⁾ , <i>Picramnia sellowii</i> ⁵⁰⁾
18:1	$t3$ <i>Grindelia oxylepsis</i> (きく科) ⁴⁸⁾ $t5$ <i>Thalictrum polycarpum</i> (きんぼうげ科) ⁴⁹⁾ $t9, t10, t11, t16$ 乳脂, 牛脂
18:2	$t9, t12$ <i>Chilopsis linearis</i> (のうぜんかずら科) ⁵⁰⁾ $c9, t12$ <i>Crepis rubra</i> (きく科) ⁵¹⁾ $t5, c9$ <i>Thalictrum p.</i> ⁵²⁾ $t3, c9$ <i>Aster alpinus</i> , <i>Arctium minus</i> (きく科) ⁵³⁾
18:3	$t3, c9, c12$ <i>Calea urticaefolia</i> (きく科) ⁵⁴⁾ , <i>Aster a.</i> , <i>Arctium m.</i> ⁵⁵⁾ $t5, c9, c12$ <i>Thalictrum p.</i> ⁴⁹⁾ , <i>Teucrium depressum</i> ⁵⁶⁾
18:4	$t3, c9, c12$ <i>Tecoma stans</i> ⁵⁵⁾ $c15$

共役酸でトランス二重結合をもつものについては前述したので、ここでは扱わないことにする。

植物油中のトランス酸に比較して、動物油脂中のトランス酸の含量は、動物の生活環境、とくにえさにより著しく影響を受ける。例えば、乳牛に夏期に牧草を与えるときは、バター中のトランス酸は 9% に達することがあるが、冬期にほし草を与えるときは、バター中のトランス酸は 2% 以下になる⁴¹⁾。

最近発見されたトランスモノエン酸は 3~6 に二重結合をもつものが多く、特に $t6$ -16:1 が海産動物に広く分布することが認められている。トランスポリエン酸は 9,12-18:2 の二例を除いて、大部分が NMID ポリエン酸で、主に植物中に見いだされている。これらでは、シス二重結合または MID シス二重結合系とは分かれて、3あるいは5の位置にトランス二重結合が入っている。オレイン酸、リノール酸、リノレン酸にトランス二重結合が入った構造をもっているものが多い。表-5 と表-1, 2 を対照するとわかるように、これらではトランス二重結合を 5 にもつものはシス-5 異性体が共存するが、3 にトランス二重結合をもつものではシス-3 異性体の共存は認められていない。

(昭和53年3月2日受理)

文 献

- 1) "Polyunsaturated Fatty Acids", Wolf-H. Kunau, R.T. Holman Ed. American Oil Chemists' Society (1977)
- 2) M. Paradis, R.G. Ackman, *Lipids*, **10**, 12 (1975)
- 3) E.E. Conn, P.K. Stumpf, "Outlines of Biochemistry" 3rd Ed. John Wiley (1972); 田宮信雄, 八木達彦訳 "生化学" (東京化学同人) p. 286
- 4) 木村修一, 油化学, **20**, 60 (1971)
- 5) B. Schmitz, U. Murawski, M. Pflüger, H. Egge, *Lipids*, **12**, 307 (1977)
- 6) G.F. Spencer, R. Kleiman, F.R. Earle, I.A. Wolff, *Lipids*, **5**, 277 (1970)
- 7) G. Graff et al., *Lipids*, **5**, 786 (1970)
- 8) R.E. Pearce, L.W. Stillway, *Lipids*, **12**, 544 (1977)
- 9) G.F. Spencer, R. Kleiman, F.R. Earle, I.A. Wolff, *Lipids*, **5**, 285 (1970)
- 10) I.N.T. de Gomez Dumm, M.J.T. de Alaniz, R.R. Brenner, *Lipids*, **11**, 833 (1976)
- 11) D.L. Palmquist, W. Mattos, R.L. Stone, *Lipids*, **12**, 235 (1977)
- 12) S.H.W. Cmelik, H. Ley, *Lipids*, **10**, 707 (1975)
- 13) R.V. Madrigal, C.R. Smith, Jr., *Lipids*, **10**, 502 (1975)
- 14) H. Schlenk, J.L. Gellerman, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 504 (1965)
- 15) R.E. Pearce, L.W. Stillway, *Lipids*, **12**, 544 (1977)
- 16) M. Paradis, R.G. Ackman, *Lipids*, **11**, 863 (1976)
- 17) A. Radunz, *Z. Physiol. Chem.*, **343**, 294 (1966)
- 18) W.H. Anderson, J.L. Gellerman, *Lipids*, **7**, 710 (1972)
- 19) J.P. Riley, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2728
- 20) P. Mayzaud, C.A. Eaton, R.G. Ackman, *Lipids*, **11**, 858 (1976)
- 21) A. Radunz, *Phytochemistry*, **6**, 399 (1967)
- 22) K. Takayasu, K. Okuda, I. Yoshikawa, *Lipids*, **5**, 743 (1970)
- 23) R.G. Powell, C.R. Smith, I.A. Wolff, *Lipids*, **2**, 172 (1967)
- 24) R. Kleiman, M.H. Rawis, F.R. Earle, *Lipids*, **7**, 494 (1972)
- 25) C.R. Smith, Jr., R.M. Freidinger, J.W. Hagemann, G.F. Spencer, I.A. Wolff, *Lipids*, **4**, 462 (1969)
- 26) T. Takagi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**, 516 (1964)
- 27) C.R. Smith, R. Kleiman, I.A. Wolff, *Lipids*, **3**, 37 (1968)
- 28) E. Klenk, W. Knipprath, *Z. Physiol. Chem.*, **317**, 243 (1959)
- 29) B.M. Craig, M.K. Bhatti, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**, 209 (1964)
- 30) R. Kleiman, F.R. Earle, I.A. Wolff, Q. Jones, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**, 459 (1964)
- 31) J.L. Gellerman, H. Schlenk, *Experientia*, **20**, 426 (1964)
- 32) I. Bojesen, *Lipids*, **9**, 835 (1974)
- 33) D.G. Bishop, *Aust. J. Plant. Physiol.*, **3**, 33 (1976)
- 34) J.D. Joseph, *Lipids*, **10**, 395 (1975)
- 35) W.W. Christie, J.H. Moore, R.C. Noble, R.G. Vernon, *Lipids*, **10**, 645 (1975)
- 36) W.W. Christie, M.L. Hunter, J.H. Moore, R.C. Noble, R.G. Vernon, *Lipids*, **10**, 649 (1975)
- 37) F.D. Gunstone, *Chem. Ind. (London)*, **1965**, 1033;

- 1966, 1551
- 38) H.B.S. Conacher, F.D. Gunstone, *Lipids*, **5**, 137 (1970)
- 39) C.R. Smith, Jr., *Progr. Chem. Fats Other Lipids*, **11**, Part 1, 139 (1970)
- 40) H.P. Kaufman, G. Mankel, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **66**, 6 (1964)
- 41) H.P. Kaufman, F. Volbert, G. Mankel, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **63**, 261 (1961)
- 42) C.Y. Hopkins, M.J. Chisholm, *Can. J. Chem.*, **42**, 2224 (1964)
- 43) P.G. Roughan, *Lipids*, **10**, 609 (1975)
- 44) S.N. Hooper, R.G. Ackman, *Lipids*, **6**, 341 (1971)
- 45) S.N. Hooper, R.G. Ackman, *Lipids*, **5**, 288 (1970)
- 46) S.N. Hooper, R.G. Ackman, *Lipids*, **7**, 624 (1972)
- 47) S.N. Hooper, M. Paradis, R.G. Ackman, *Lipids*, **8**, 509 (1973)
- 48) R. Kleiman, F.R. Earle, I.A. Wolff, *Lipids*, **1**, 301 (1966)
- 49) M.O. Bagby, C.R. Smith, K.L. Mikolajezak, I.A. Wolff, *Biochemistry*, **1**, 632 (1962)
- 50) C.Y. Hopkins, M.J. Chisholm, *Can. J. Chem.*, **42**, 2224 (1964)
- 51) L.J. Morris, M.O. Marshall, *Chem. Ind. (London)*, **1966**, 1493
- 52) M.K. Bhatta, B.M. Craig, *Can. J. Biochem.*, **44**, 311 (1966)
- 53) L.J. Morris, M.O. Marshall, E.W. Hammond, *Lipids*, **3**, 91 (1968)
- 54) M.O. Bagby, W.O. Siegel, I.A. Wolff, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 50 (1965)
-