報 文

乳化系におけるリン脂質の酸化防止効果

渡邊 将人・原 節子・戸谷洋一郎

成蹊大学工学部 (〒180 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1)

Antioxidative Effects of Phospholipids in an Emulsifying System

Masato WATANABE, Setsuko HARA, and Yoichiro TOTANI

Faculty of Engineering, Seikei University

(3-1 Kichijoji-kitamachi 3, Musashino-shi, Tokyo, 〒180)

Abstract : The antioxidative activity and synergistic effects toward mixed tocopherol (Toc) of phosphatidylcholine (PC), phosphatidylethanolamine (PE) and PC concentrated phospholipid (PC-70) prepared from soy phospholipid were investigated using an emulsifying system of refined fish oil/water=3/7 under the autoxidation condition at 30°C.

The antioxidative activity of each phospholipid increased along with the addition amount, and PC activity was the highest in phospholipids tested.

Synergistic effects toward Toc were remarkable with 20% phospholipid addition to the oil substrate, followed by 10%>5%>1%, and PE showed the excellent synergistic effect in any level added than those of corresponding PC and PC-70 levels.

The antioxidative activity of phospholipid was stronger in the presence of water-soluble radical initiator than in the oil-soluble radical initiator.

Key words : antioxidant, synergist, phospholipid, autoxidation, tocopherol

1 緒 論

油糧資源に乏しい我が国の主要な油脂資源である魚油には生理活性に優れたイコサペンタエン酸 (EPA) やドコサヘキサエン酸 (DHA) のような高度不飽和脂肪酸 (PUFA) が豊富に含まれている^{1),2)}。しかし、抗血栓作用、制がん作用、学習機能向上作用、抗アレルギー作用、血中脂質低下作用、網膜反射機能向上作用、血圧降下作用などの生理活性を持つ PUFA は酸化に対して非常に不安定である。従来、マーガリンやショートニングなどの原料として魚油の水素添加が行われているが、生成した硬化油は高い酸化安定性を得る代わりに、PUFA の生理機能を失っている。それ故、PUFA の健康補助食品、医薬品、化粧品、飼料などへの利用を図る上で、効果的な酸化防止策を開発する必要がある^{3),4)}。

これまでの油脂の自動酸化や酸化防止に関する研究はほとんど非水系で検討されたものであるが、実際に油脂を利用する場合に、油脂が水と共存する機会は非常に多い。非水系における不飽和油脂の酸化速度、酸化機構あるいはその防止に関する知見は PUFA の利用や安全な

供給を図る上で不可欠なものであるが、それらの情報を直接的に水共存系における PUFA の酸化挙動の予測に適用することは難しい。

その一例として、Miyashita ら^{5),6)}は非水系において酸化安定性に欠ける PUFA を希薄な濃度で水溶液に分散させた場合、非水系の場合と異なり、EPA や DHA のような PUFA ほど酸化安定性が増すことを報告している。従って、脂質の水共存系における酸化安定性を種々の条件下に評価することは PUFA 含有製品の品質管理の面から重要と考えられる。

本研究においては、PUFA と水が共存した系として乳化系における魚油の自動酸化およびリン脂質の酸化防止挙動について、種々のリン脂質クラスを用いて検討すると共に、リン脂質のトコフェロール (Toc) に対する相乗効果を併せて検討した。

2 実 験

2.1 試料と試薬

自動酸化基質として、ミヨシ油脂(株)より提供された脱酸魚油を用いた。なお、自動酸化に先だって魚油に含まれる酸化防止剤と微量の過酸化物を除去するためにカ

連絡者：戸谷洋一郎

ラム分画を行った。すなわち、国産化学(株)製カラムクロマトグラフィー用シリカゲル(100 mesh)と日清製油(株)から提供されたセライト(150~200 mesh)を5/1 wt/wtの割合で混合し、130℃で3 h 活性化した後、ヘキサンを用いてスラリー状にして、46 mm i.d. × 500 mm のガラスカラムに240 g 充填したものに魚油20 g を負荷して、ヘキサン/ジエチルエーテル(85/15 wt/wt)を用いて精製魚油を分画した。

リン脂質は日清製油(株)より提供されたホスファチジルコリン(PC)を約70%含むPC濃縮大豆リン脂質(PC-70, 組成: PC 67.2%, PE 14.5%, PI 2.1%, その他16.2%)とPCを約30%含む精製大豆リン脂質(PC-30, 組成: PC 29.1%, PE 23.9%, PI 8.2%, その他38.8%)をアセトン分画⁷⁾して酸化防止剤と遊離脂肪酸を除去した後に、高純度のPCとホスファチジルエタノールアミン(PE)を調製した。すなわち、高純度PCの調製に際しては、上述のように準備したシリカゲルカラムに、アセトン分画後の20 gのPC-70を負荷した後、クロロホルム-メタノール系溶媒の組成を7/1→4/1→1/1→1/2 vol/volと順次変化させ、50 mLずつ分画した区分をTLC-FID分析してPC(純度: 98.7%)を回収した。高純度PEの調製に際しては、アセトン分画後のPC-30を同様にシリカゲルカラム分画を行い、純度91.2%のPEを得た。魚油に対するリン脂質の酸化防止作用を検討する際に、リン脂質添加基質と対照実験系の脂肪酸組成を等しくするために、必要に応じて対照実験系に日清製油(株)製大豆油を精製魚油の場合と同様に精製した後、所定量添加した。Tocに対するリン脂質の相乗作用を検討するために、日清製油(株)製Toc混合物(α -体: 21.0%, β -体: 2.0%, γ -体: 58.0%, δ -体: 19.0%)を使用した。また、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)によるToc定量用の内部標準物質として、エーザイ(株)製の2,2,5,7,8-ペンタメチル-6-ヒドロキシクロマン(PMC)を用いた。

乳化系の自動酸化基質を調製するに当たっては、乳化剤として小宗化学(株)製のTween#20を使用した。HPLC分析を行う場合は国産化学(株)製のHPLC用ヘキサンと2-プロパノールを用いたが、その他の試薬はすべて市販の特級品を使用した。

2・2 乳化系自動酸化基質の調製

Miyashita ら^{5),6)}の脂質-水共存系よりも工業的実用に即した系を想定して、脂質量を増やした乳化条件下における脂質の自動酸化挙動とリン脂質の酸化防止効果を明らかにするために、予備実験で最も長期間安定したO/W型乳化系を作ることができた油層基材/水(3/7 vol/vol)の割合になるように両者を混合して均質化した。

すなわち、50 mLのねじふた付き試験管に油層基材

を所定量採取し、これにTween # 20を自動酸化基質に対して5%になるように加え、高速ディスパーサーT25-S2型(独国JANKE & KUNKEL GMBH & CO. 製)を用いて室温下に乳化剤が油層基材に均一になるまで9500 rpmでホモジナイズした。

次に、所定量のイオン交換水を加えて、再び高速ディスパーサーを用いて室温下に10 min, 9500 rpmでホモジナイズした。

2・3 自動酸化試験

精製魚油にリン脂質を0, 5, 20%濃度に添加した系とTocを0.05%加えた精製魚油にリン脂質を0, 1, 5, 10, 20%濃度に添加した系について、乳化系の自動酸化試験を30℃恒温槽中で行い、経時的に過酸化価(PV), カルボニル価(CV), DHA残存量, Toc残存量などを測定した。また、比較のために非水系の自動酸化試験も必要に応じて乳化系に準じた条件下に行った。

さらに、脂溶性ラジカル開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN), あるいは水溶性ラジカル開始剤として2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ヒドロクロリド(AAPH)の所定量を精製魚油および0.05% Toc添加精製魚油に加えた2系にそれぞれリン脂質を20%添加した場合の酸化防止作用と相乗作用についても検討した。なお、この自動酸化試験においては脂肪酸組成を考慮して、対照実験系にはリン脂質の代わりに大豆油を20%添加した。

2・4 分析法

自動酸化試験の評価を行うために、PVの測定は電位差滴定法^{8),9)}に基づいて行った。すなわち、電位の測定および記録は三菱化学(株)製自動滴定装置GT-05型にグラフィックプリンターCP-80 TYPE-1を接続し、電極として同社製の白金複合電極GT-01型を用いた。

CVの測定は基準油脂分析試験法記載の方法¹⁰⁾に従って行い、吸光度の測定には日本分光(株)製のUbest-50型分光光度計を使用した。自動酸化基質の脂肪酸組成の分析は構成脂肪酸をJham らの方法¹¹⁾に従ってメチルエステル化した後、島津製作所製ガスクロマトグラフGC-17A型に結合型キャピラリーカラムHR-SS-10(0.25 mm i.d. × 25 m)を接続して、昇温GLC分析を行った。自動酸化基質に添加したTocの定量は日本分光(株)製BIP-1型に同社製FP-210型蛍光検出器(Ex: 295 nm, Em: 325 nm)を接続してHPLC分析を行った^{12)~15)}。

なお、乳化系の自動酸化基質の諸分析に当たっては、あらかじめクロロホルムを用いて脂質を抽出し、硫酸ナトリウム(無水物)により脱水した後、脱溶媒したものをを用いた。

リン脂質の組成分析は装置として(株)ヤトロン製イアトロスキャンMK-5型を、固定層として同社製シリ

カゲル焼結クロマロッド S-Ⅲを、一次展開溶媒としてベンゼン/クロロホルム/酢酸 (35/15/1 vol/vol/vol), 二次展開溶媒としてクロロホルム/メタノール/水 (75/25/2 vol/vol/vol) を用いた TLC-FID 分析による。

3 結果と考察

3-1 自動酸化試料の性状

自動酸化基質として用いた精製魚油と酸化防止作用あるいは Toc に対する相乗効果を検討するために用いた3種のリン脂質の性状を Table 1 に示した。

なお、カラム分画前の魚油の PV と Toc 含有量はそれぞれ 2.06 meq/kg と 51.22 $\mu\text{g/g}$ oil であったが、カラム分画後の精製魚油の PV は 0.67 meq/kg であり、Toc は完全に除去されていた。また、精製魚油の回収率は 95.1% であった。

3-2 非水系と Tween # 20 乳化系の自動酸化挙動の比較

乳化系におけるリン脂質の酸化防止作用を検討するに先立って、非水系と Tween # 20 を用いた乳化系における精製魚油の自動酸化挙動について比較した。

その結果、Fig. 1 に示したように非水系の方が乳化系に比べて幾分酸化されやすいものの、精製魚油の PV の経時変化に大きな差は認められなかった。

また、乳化系におけるリン脂質の Toc に対する相乗効果を検討する前に、0.05% の Toc を添加した精製魚油の酸化安定性について、非水系と乳化系で比較した結果も Fig. 1 に併せて示した。これより、Toc 無添加の

Table 1 Fatty Acid Composition of Refined Fish Oil and Phospholipids (%).

Fatty acid	Refined Fish oil	Phospholipids		
		PC	PE	PC-70
C _{14:0}	9.8	—	—	—
C _{16:0}	21.5	13.4	19.0	15.8
C _{16:1}	13.1	—	—	—
C _{18:0}	5.9	2.0	0.4	2.8
C _{18:1}	11.0	9.5	7.2	9.5
C _{18:2}	2.3	65.7	63.0	64.5
C _{18:3}	4.0	9.4	10.4	7.4
C _{18:4}	2.9	—	—	—
C _{20:4}	1.7	—	—	—
C _{20:5}	12.9	—	—	—
C _{22:6}	6.0	—	—	—
Others	8.9	—	—	—

Fig. 1 Autoxidative Behavior of Refined Fish Oil with or without Tocopherol in Non-aqueous and Emulsifying Systems.

●: without tocopherol in non-aqueous system
▲: with tocopherol in non-aqueous system
○: without tocopherol in emulsifying system
△: with tocopherol in emulsifying system

Fig. 2 Antioxidative Effect of Phospholipids on Refined Fish Oil in Emulsifying System.

◇: PC 5% ◆: PC 20% △: PE 5% ▲: PE 20%
▽: PC-70 5% ▼: PC-70 20% ○: Control

場合よりも酸化が抑制されるものの、非水系と乳化系のいずれにおいても PV 変化はほぼ同様の傾向を示した。それ故、本実験で自動酸化基質として用いた精製魚油の非水系と乳化系における酸化挙動に差は無いと判断した。

3-3 乳化系におけるリン脂質の酸化防止作用

Tween # 20 を用いた乳化系において、リン脂質として PC, PE, PC-70 を自動酸化基質に対して個々に 5% および 20% 添加した実験系の自動酸化試験を行い、そ

の結果を Fig. 2 に示した。

Fig. 2 より、いずれのリン脂質添加系も対照実験系に比較して PV の上昇が抑制され、酸化防止効果は 5% 添加系よりも 20% 添加系の方が顕著であった。

また、PE 添加系よりも PC および PC-70 添加系の方が優れた効果を発揮した。

3.4 乳化系におけるリン脂質の Toc に対する酸化防止相乗効果

Tween # 20 乳化系において、0.05% Toc 添加自動酸化基質に 3 種のリン脂質を別々に 1% 添加して、酸化防止相乗効果を検討した。自動酸化試験中の PV の経時変化は Fig. 3 に、自動酸化基質に添加した Toc 量の経時変化は Fig. 4 に、精製魚油の構成脂肪酸である DHA 残存率の経時変化は Fig. 5 にそれぞれ示した。

Fig. 3 に示したように、PC 添加系と PC-70 添加系は精製魚油のみの対照実験系よりも PV の上昇が幾分抑えられたものの、Toc 添加対照実験系の PV の上昇傾向とほとんど差が無かった。

それに対して、PE 添加系は添加量が 1% であるにもかかわらず PV 上昇がかなり抑制され、Toc に対する酸化防止相乗効果が明確に観察された。

この自動酸化基質に添加した Toc 量は Fig. 4 に示したように、PE 添加系のみが対照実験系の約 2.8 倍に残存期間を延長した。また、Fig. 5 に示したように、PV の上昇傾向と Toc の残存挙動を反映して、DHA の残存率も PC 添加系と PC-70 添加系は対照実験系とまったく変わらず、自動酸化開始約 850 h 後にほぼ 0 になったのに対して、PE 添加系のみは 1200 h 後にも約 50% が

Fig. 3 Synergistic Effect of 1% Phospholipids on 0.05% Tocopherol Contained in Refined Fish Oil in Emulsifying System.

◆ : PC+Toc ▲ : PE+Toc ▼ : PC-70+Toc
○ : Control □ : Toc

Fig. 4 Time Course of Tocopherol Level during Autoxidation of Refined Fish Oil with 1% Phospholipids.

◆ : PC+Toc ▲ : PE+Toc
▼ : PC-70+Toc □ : Toc

Fig. 5 Time Course of DHA Level during Autoxidation of Refined Fish Oil with 0.05% Tocopherol and 1% Phospholipids.

◆ : PC+Toc ▲ : PE+Toc
▼ : PC-70+Toc □ : Toc

残存していた。

次に、精製魚油に Toc を 0.05% とリン脂質を 5% 添加して同様の自動酸化実験を行った結果、Fig. 6 に示したように PE 添加系の PV 上昇は大きく抑制された。

また、PC および PC-70 添加系も対照実験系として設けた Toc 添加系あるいは精製魚油のみの系と比較して PV の上昇が明らかに抑えられた。

Fig. 6 Synergistic Effect of 5% Phospholipids on 0.05% Tocopherol Contained in Refined Fish Oil in Emulsifying System.

◆ : PC+Toc ▲ : PE+Toc ▼ : PC-70+Toc
○ : Control □ : Toc

Fig. 8 Time Course of Tocopherol Level during Autoxidation of Refined Fish Oil with 10% Phospholipids.

◆ : PC+Toc ▲ : PE+Toc
▼ : PC-70+Toc □ : Toc

Fig. 7 Synergistic Effect of 10% Phospholipids on 0.05% Tocopherol Contained in Refined Fish Oil in Emulsifying System.

◆ : PC+Toc ▲ : PE+Toc
▼ : PC-70+Toc □ : Toc

Fig. 9 Time Course of DHA Level during Autoxidation of Refined Fish Oil with 0.05% Tocopherol and 10% Phospholipids.

◆ : PC+Toc ▲ : PE+Toc
▼ : PC-70+Toc □ : Toc

さらにリン脂質の添加量を 10% に増やした結果、Fig. 7 に示したように PE 添加系は約 1000 h まで誘導期が続き、PC および PC-70 添加系も PE 添加系の自動酸化抑制作用に近づく傾向が認められた。なお、この時の Toc と DHA の残存率の経時変化は Fig. 8, 9 に示したように、PC および PE 添加系においていずれの残存率も高かった。特に、PC を 10% 添加すると PE に匹敵する Toc と DHA の残存効果が発揮されるように

なり、注目に値する現象であった。

リン脂質の添加量を 20% に増加させた場合、Fig. 10 に示したように PC 添加系と PE 添加系は 1000 h 以上にわたり誘導期が継続し、類似した PV の経時変化が観察された。

また、PC-70 を 20% 添加した系についても PV 上昇がかなり抑制された。このように、Tween # 20 を用い

Fig. 10 Synergistic Effect of 20% Phospholipids on 0.05% Tocopherol Contained in Refined Fish Oil in Emulsifying System.

◆ : PC+Toc ▲ : PE+Toc ▼ : PC-70+Toc
○ : Control □ : Toc

Fig. 11 Autoxidative Behavior of Refined Fish Oil with 20% Phospholipids and Oil-soluble Radical Initiator.

1% Radical Initiator 10% Radical Initiator
○ : Soybean Oil ● : Soybean Oil + Toc
□ : PC ■ : PC+Toc
△ : PE ▲ : PE+Toc

本研究の乳化系において、リン脂質の添加量の増加に伴い精製魚油に対する酸化防止作用が著しく向上することが判明した。さらに、脂溶性および水溶性ラジカル開始剤を添加した乳化系におけるリン脂質 20% 添加系の自動酸化挙動を比較した結果、Fig. 11 に示したように脂溶性ラジカルに対するリン脂質の添加は効果的で無かったが、Fig. 12 に示したように水溶性ラジカルに対

Fig. 12 Autoxidative Behavior of Refined Fish Oil with 20% Phospholipids and Water-soluble Radical Initiator.

1% Radical Initiator 10% Radical Initiator
○ : Soybean Oil ● : Soybean Oil + Toc
□ : PC ■ : PC+Toc
△ : PE ▲ : PE+Toc

して、リン脂質は顕著な酸化防止作用および Toc に対する相乗効果を示した。これは O/W 型乳化系において、PC のホスホリルコリン部分や PE のホスホリルエタノールアミン部分が親水基として水層側に配列して、水溶性ラジカルを電荷移動型複合体としてトラップするのではないかと考えられた。

なお、本実験は Tween # 20 と所定量のリン脂質を用いて調製した安定な O/W 型エマルションについて、リン脂質の酸化防止作用と Toc に対する相乗効果を比較したものであるが、リン脂質が乳化剤として機能する場合に、添加量によってエマルションの構造変化が起こり、物性へ影響することも考えられるため、それについては今後検討したいと考えている。

以上のことから、乳化系におけるリン脂質の酸化防止作用あるいは Toc に対する相乗効果は水溶性フリーラジカルに対して効果的であり、リン脂質が水層で発生したフリーラジカルを捕そくする作用を有するか、あるいは水溶性フリーラジカルと Toc の反応性を高めるものと推察された。

4 総 括

大豆リン脂質から調製した PC, PE 及び PC-70 の酸化防止作用と Toc に対する酸化防止相乗作用について、30℃ の自動酸化条件下に精製魚油/水 (3/7 vol/vol) の乳化系を用いて検討した。その結果、各リン脂質の酸化防止作用は添加量に伴って増大し、試験したリン脂質の中で PC の活性が最も高かった。Toc に対する酸化防

止相乗効果は油層基材に対して20%添加した場合に最も顕著であり、続いて10%>5%>1%であった。また、PEは添加量がいずれの場合もPCやPC-70の対応する添加量よりも優れた相乗効果を示した。さらに、リン脂質の酸化防止効果は脂溶性ラジカル開始剤添加系よりも、水溶性ラジカル開始剤添加系において強く発揮された。

(受付: 1996年7月18日, 受理: 1996年9月3日)

文 献

- 1) 矢澤一良, 影山治夫, 油化学, 40, 974 (1991).
- 2) 鬼頭 誠, 油化学, 40, 838 (1991).
- 3) 大澤俊彦, 油化学, 38, 839 (1989).
- 4) 菊崎泰枝, 河合弥生, 原 早苗, 中谷延二, 福田清司, 第50回日本栄養・食糧学会大会講演要旨集, p. 94 (1996).
- 5) K. Miyashita, E. Nara, T. Ota, *Biosci. Biotech. Biochem.*, 57, 1638 (1993).
- 6) K. Miyashita, E. Nara, T. Ota, *Biosci. Biotech. Biochem.*, 58, 1772 (1994).
- 7) M. Kates 著, 山川民夫, 斎藤国彦, 林 陽訳, “生化学実験法5, 脂質研究法”, 東京化学同人 (1975), p. 103.
- 8) S. Hara, Y. Totani, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 65, 1948 (1988).
- 9) S. Hara, Y. Kuroda, S. Nakagawa, Y. Totani, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, 43, 18 (1994).
- 10) 日本油化学協会編 “基準油脂分析試験法” 2.4.22-73 (1990).
- 11) G.N. Jham, F.F.F. Teles, L.G. Camps, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 59, 132 (1982).
- 12) 阿部皓一, 勝井五一郎, 栄養と食糧, 28, 453 (1975).
- 13) 阿部皓一, 大前雅彦, 勝井五一郎, ビタミン, 50, 453 (1976).
- 14) K. Abe, U. Yuguchi, G. Katsui, *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, 21, 183 (1975).
- 15) 小川博史, 原 節子, 戸谷洋一郎, 油化学, 44, 1055 (1995).

日本油化学会誌本号掲載 論文要旨

[総説]

高度不飽和油脂の自動酸化に対する
含窒素リン脂質の酸化防止効果

戸 谷 洋一郎

成蹊大学工学部 (〒180 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1)

非水系と乳化系における魚油の 30℃ 自動酸化条件下に、大豆起源のホスファチジルコリン (PC) とホスファチジルエタノールアミン (PE) を用いて、含窒素リン脂質の酸化防止効果を研究した。また、ホスファチジルモノメチルエタノールアミン (PMME)、ホスファチジルジメチルエタノールアミン (PDME)、ホスファチジルセリン (PS)、エチルアミン、*n*-ブチルアミン、スペルミン、セリンのような他のアミノ化合物の酸化防止能についても評価した。

試験した含窒素化合物はトコフェロール混合物と比較して、わずかしき酸化防止能を持っていなかった。しかしながら、トコフェロールに対して PE の顕著な酸化防止相乗作用が上述の両系における魚油の自動酸化において観察された。アミノ化合物の第一級アミノ水素はトコフェロールに対する優れた水素ラジカル供試体として働くと考えられた。

(連絡者：戸谷洋一郎) Vol. 46, No. 1, 3 (1997).

[報文]

チューリップ (*Tulipa gesneriana* L.)
花卉抽出物質の酸化防止性及び抗菌性について小 柳 津 周^{*1}・荻 原 博 和^{*2}・成 瀬 宇 平^{*3}^{*1} 武蔵野栄養専門学校 (〒171 東京都豊島区南池袋 3-12-5)^{*2} 日本大学生物資源科学部 (〒154 東京都世田谷区下馬 3-34-1)^{*3} 鎌倉女子大学 (〒247 神奈川県鎌倉市岩瀬 1420)

植物には、色素やビタミン剤 (β-カロテンやビタミン E など) が多様に存在し、それらが生理活性作用に深く関与していることが知られるようになった。

本研究では、チューリップを選じた。試料はチューリップ花卉から水とエタノールで抽出した、そして酸化防止性と抗菌性を評価した。抽出物質は、含有量、色調、pH、α-トコフェロール量及び吸収スペクトルをそれぞれ測定した。酸化防止性は、水抽出物質で赤色花卉 > 白色花卉 > 黄色花卉 > 紫色花卉 > 桃色花卉、エタノール抽出物質では紫色花卉 = 黄色花卉 > 白色花卉 > 赤色花卉 > 桃色花卉の順であった。さらに、抗菌性は水及びエタノール抽出物質ともに同様の効果を示した。

(連絡者：小柳津周) Vol. 46, No. 1, 17 (1997).

[報文]

乳化系におけるリン脂質の酸化防止効果

渡 邊 将 人・原 節 子・戸 谷 洋一郎

成蹊大学工学部 (〒180 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1)

大豆リン脂質から調製したホスファチジルコリン (PC)、ホスファチジルエタノールアミン (PE) 及び PC 濃縮リン脂質 (PC-70) の酸化防止作用とトコフェロールに対する酸化防止相乗効果について、30℃ の自動酸化条件下に精製魚油/水 (3/7, vol/vol) の乳化系を用いて検討した。

その結果、各リン脂質の酸化防止作用は添加量に伴って増大し、試験したリン脂質の中で PC の活性が最も高かった。

Toc に対する酸化防止相乗効果は油層基材に対して 20% 添加すると顕著であり、続いて 10% > 5% > 1% であった。また、PE は添加量がいずれの場合も PC や PC-70 の対応する添加量よりも優れた相乗効果を示した。

さらに、リン脂質の酸化防止効果は脂溶性ラジカル開始剤添加系よりも、水溶性ラジカル開始剤添加系において強く発揮された。

(連絡者：戸谷洋一郎) Vol. 46, No. 1, 21 (1977).

【報文】 セトウチマイマイのスフィンゴ脂質 (第2報) 内臓部スフィンゴ脂質の分枝長鎖塩基

岸 根 秀 樹・林 陽

近畿大学理工学部化学教室 (〒577 東大阪市小若江 3-4-1)

セトウチマイマイ (*Euhadra hickonis*) における脂質二重層内のスフィンゴ脂質の分枝長鎖塩基の構造とその物理的な性質について検討した。GC および GC/MS の分析結果から、セトウチマイマイの主な分枝長鎖塩基の構造は 2-アミノ-16-メチルオクタデセン-1,3-ジオールであった。

スフィンゴ脂質の分枝長鎖塩基から誘導したアルデヒドとメチルエーテルのマススペクトルで観察される m/z 56 と 70 のフラグメントイオンが、それぞれイソとアンティソ構造であることを分子軌道計算 (AM 1 と PM 3) によるフラグメントイオンの生成熱から示した。また、MM 2 を用いてスフィンゴ脂質の長鎖塩基より誘導したメチルエーテルと脂肪酸メチルエステルの分子力学計算を行った。その結果、長鎖塩基の炭化水素鎖内のアンティソ構造が脂質二重層の流動性を増加させる知見が得られた。

腹足綱動物における有肺類と後さい(鰐)類の進化と生物学的見地から、セトウチマイマイ (有肺類) と後鰐類の *アムクサアメフラシ* (*Aplysia juliana*) のスフィンゴ脂質の長鎖塩基についても比較検討した。

(連絡者：林 陽) Vol. 46, No. 1, 29 (1997).

【報文】 テングニシのスフィンゴ脂質 内臓部のセラミドモノヘキソシドとセラミドアミノエチルホスホネート

三 島 芳 博^{*1}・岸 根 秀 樹^{*2}・林 陽^{*2}

^{*1} 近畿大学九州工学部工業化学科 (〒820 福岡県飯塚市柏の森)

^{*2} 近畿大学理工学部化学教室 (〒577 東大阪市小若江 3-4-1)

テングニシ (*Hemifusus ternatanus*) の内臓部より得られたセラミドモノヘキソシド (CMH) とスフィンゴホスホノ脂質 (SPnL) の分析を行った。

テングニシは動物の分類において前鰐亜綱に属し、進化や生物学的な面においても一般的な海産の貝である。

アセトンで単純脂質を抽出した後にクロロホルム-メタノール (2 : 1, by vol) で複合脂質を抽出し、主要なスフィンゴ脂質である CMH, SPnL をケイ酸カラムクロマトグラフ法により分離、精製した。得られたスフィンゴ脂質は TLC, FAB/MS, 分解生成物の分析、そして糖、長鎖塩基、リン、脂肪酸エステルの定量分析により同定した。

水溶性成分である糖の GC 分析の結果より CMH はほとんどガラクトシルセラミド (Gal-Cer) で構成されている事がわかった。SPnL はセラミドアミノエチルホスホネート (CAEP) とセラミド-N-メチルアミノエチルホスホネート (CMAEP) の比は FAB/MS の正イオンモードで約 73 : 27, 負イオンモードで約 93 : 7 で構成されていた。GC 分析から水溶性成分はほとんど 2-アミノエチルホスホン酸であった。