総 説

トリアシルグリセリン組成の分析法

鎌 田 恒 夫

十文字女子大学社会情報学部社会情報学科 (〒352 埼玉県新座市菅沢 2-1-28)

Analysis of Triacylglycerol Compositions

Tsuneo KAMATA

Department of Social Communication Science,
Faculty of Social Communication Science, Jumonji University,
(2-1-28 Sugasawa, Niiza-shi, 〒352)

Abstract : The studies of analysis of triacylglycerol (TG) compositions were reviewed and the oxidation method was illustrated to determine TG compositions sensitively by inexpensive TLC-FID apparatus. The data analysis in this method are very simple, since numerous TG species are summarized four TG compositions, S_3 , S_2U , SU_2 and U_3 . Therefore, edible fats of any physical properties may be easily prepared based on the TG compositions. Further, TG species of plastic fats determined by the combined use of TLC-FID and GLC are nearly equal to those by high resolution HPLC or GLC.

Key words : Triacylglycerol (TG) compositions, TG species, TLC-FID, Azeraoglyceride.

1 はじめに

n 種の脂肪酸から成るトリアシルグリセリン (TG) 分子種は計算上 n^3 種存在するので、脂肪酸組成が同一であっても、それらから構成される TG 分子種を分離・定量することは、最近の分析技術を用いても困難である。しかし TG 組成または TG 分子種に関する情報は油脂を製造加工する上、あるいは物理化学的性質や代謝・栄養などを研究する上では極めて重要である。

2 TG 組成分析法

1950 年代に結晶化法や勾流分配法による TG 組成分析が行われたが、長時間と多量の試料を要し、しかも十分な再現性が得られなかったため日常の分析手段として定着しなかった。またアゼラオグリセリドとして分析する酸化法は¹⁾、定量分析としての精度や感度が充分でなかったため実用的でなかった。不飽和度の総数で分離する硝酸銀 TLC 法はそれだけで TG 組成を求める方法になりにくかったが、現在では TG 分子種分析のための予備分画²⁾、逆相 TLC と組み合わせて種子油の分析³⁾、あるいは TG 分析用 HPLC のカラムなどに応用されている⁴⁾。最近の GLC⁵⁾ や HPLC^{6), 7)} は炭素鎖長と不飽和度に基づいて極めて短時間に TG 分子種を分離定量できるので、日常の分析手段として実用化されて

いる。特に HPLC は分析温度が低いので高度不飽和脂肪酸を含む魚油でも熱分解を起こさない特長があり⁸⁾、TG 分子種分析の主流になっている。

2・1 GLC

日常的に OV-1 などの非極性カラムで炭素数別に TG 分子種の定量分析が行われており⁹⁾、今日ではキャピラリーカラムなどを用いることにより、さらに不飽和度も加わった分離も可能になり、動・植物油脂に応用されている^{10), 11)}。しかし、リノレン酸より不飽和度の高い脂肪酸から成る TG の分析は熱分解のために制限される。

2・2 HPLC

逆相 HPLC による TG 分子種の溶出位置は Partition Number (PN)¹²⁾ や Equivalent Carbon Number (ECN)¹³⁾ から説明でき、これらの経験則は今日の高分解能逆相 HPLC においても便利に使用され、IUPAC の合同実験でもこれらをもとに標準分析法が提案されている⁷⁾。

しかし同じ ECN を持つ TG 同士、また位置異性体、幾何異性体、立体異性体などは Critical pair といわれ相互分離は困難である。同じ ECN の Critical pairs の分離¹⁴⁾ にはアセトン/アセトニトリルなど溶出溶媒の選択、幾何異性体の分離には Supelcosil LC-18 や Zorbax ODS カラムなど高分解能カラムの開発、カラムの

理論段数の不足には検出機器など装置上の性能向上が必要とされる。HPLC 用の検出器として紫外分光光度計や示差屈折計が最も普及しているが、複雑な成分を相互分離するグラジエント溶離には光散乱検出器^{15),16)}が適当であり、また水素炎イオン検出器¹⁷⁾も溶出溶媒の制限を受けない検出器として使用される。究極的な検出器と考えられるのは質量分析器^{18),19)}であり、マスプロトグラムやマスペクトルのコンピュータ解析によって詳細な TG 構造の情報を得られるが、極めて高価で一般には入手し難い。さらに立体異性の識別にはキラル分析試薬の利用²⁰⁾、あるいはリパーゼ²¹⁾、ホスホリパーゼ C²²⁾、ホスホリパーゼ A²³⁾ など酵素分析法と組み合わせた TG 分析が有効である。しかし実際には、依然として POP と PPO、あるいは POO と OPO (P: パルミチン酸, O: オレイン酸) などは区別されないことが多い。

2.3 酸化法

1960 年代に油脂を構成する不飽和脂肪酸 (U) を過マンガン酸カリウムで酸化し、TG をアゼラオグリセリドとして分析する方法が考案された。この方法によれば飽和脂肪酸 (S) のみから構成される三飽和アシルグリセリン S_3 は酸化されず、二飽和一不飽和アシルグリセリン S_2U は S_2Az (Az : アゼライン酸)、一飽和二不飽和アシルグリセリン SU_2 は SAz_2 、三不飽和アシルグリセリン U_3 は Az_3 に変化するの、油脂はこれら 4 成分の混合物として求められる。普通、 S_3 と S_2U は常温で固体脂成分、 SU_2 と U_3 は液体油成分であるので、この組成分析法では固体脂成分と液体油成分の比を求めることになる。

従来の酸化法は酸化が不完全であったり、分離や検出技術が未発達であったため分析手段としてほとんど利用されなかったが、著者らの改良した酸化法²⁴⁾では薄層クロマトグラフィー・水素炎イオン検出 (TLC-FID) 装置を用いて、TG 4 成分を高精度でしかも簡単に求める

ことができる。本法の特徴は装置が比較的安価なこと、複雑な TG 分子種を 4 成分に単純化するので TG 組成の解析が非常に容易であること、TG 分子種のグループ分けや、特徴的な TG 分子種のスクリーニングに適することなどである。したがって TG 組成と物性との関係をあらかじめ求めておけば TG 組成から脂肪の物性を推定したり、TG 組成を参考にして要求される物性をもつ脂肪を配合、硬化、分別、エステル交換などの技術を応用して自由に調製することができる。また油脂製品に物性とともな TG 組成を表示すれば利用面でも極めて便利になると考えられる。

以上のように本法はマクロ的に TG 組成を調べるための実用的な方法とみなされる。さらに、可塑性油脂について酸化法と GLC を組み合わせることによって、TG 4 成分中の飽和酸の分布を詳細に観察でき、TG 分子種に関して高分解能 HPLC や GLC と同等の情報が得られる非常に興味深い方法である²⁵⁾。

3 TLC-FID 法による TG 組成分析

本法は Fig. 1 に示されるように、アシル基の二重結合の過マンガン酸カリウム酸化によって生成したグリコールをさらにメタ過ヨウ素酸ナトリウムで酸化し、分子中に生成したカルボン酸の数(極性)を利用して TLC で分離し、FID で定量するものである。合成 TG の PPP, PPO, POO および OOO を個々に最適条件下で酸化分解したとき、PPP は全く作用を受けないので 100% 回収され、他の TG もそれぞれ 98.6%, 98.5%, 96.0% とほぼ定量的に相当するアゼラオグリセリドに変化する。EEE (E: エライジン酸) についても OOO と同様 96.0% の Az_3 が回収されることから、トランス型二重結合を有する硬化油脂にも適応できる。なお従来行われた Young らの酸化条件¹⁾では副生成物が多く、OOO からの Az_3 回収率は 84.6% に過ぎないため、定量分析は困難である。

Fig. 1 Oxidation of Unsaturated Triacylglycerol by $KMnO_4$ - $NaIO_4$

3・1 実験操作法

上記の合成 TG の混合物を酸化分解したのち、内部標準体としてスクアランを添加し、TLC で分離し、FID で検出し検量線を作成する。TLC クロマトグラムを Fig. 2 に、検量線を Fig. 3 に、実験操作法を Fig. 4 に示す。所要時間は約 8 h である。

3・2 油脂の TG 組成

本法で求められた天然油脂、および硬化油脂の TG 組成を Table 1 に示す。天然油脂の TG 組成は文献値

とほぼ一致する²⁶⁾。やし油と乳脂肪の回収率は約 76% と低い、これは検量線に用いた TG が試料の平均分子量より大きいためである。硬化はニッケル触媒を用いて多不飽和酸を除く程度の軽度の水素付加であるが、豚脂の TG 組成は硬化処理したものとしなくてもほぼ同じ値であったので、硬化処理は TG 組成にほとんど影響しないと考えられる。同様に硬化処理した魚油や植

Fig. 2 TLC・FID Chromatogram of Mixture of Oxidized Triacylglycerols and Squalane
Development solvent: *n*-hexane, and hexane-benzene-chloroform-diethyl ether-acetic acid (50:20:20:10:3)
Sq: squalane, PPP: tripalmitine, PPAz: dipalmito-azelaïne, PAz₂: palmito-di-azelaïne, Az₃: triazelaïne, X: unknown

Fig. 3 Standard Curves of Triacylglycerols.

Dissolution of 50 mg Sample Fat in 30 mL *t*-butyl alcohol Addition of 3 mL of 17 mM KMnO₄, 145 mg NaIO₄ in 15 mL water, and 2 mL of 85 mM Na₂CO₃

Agitation at 60°C for 1 h

Blowing ethylene gas (Degradation of Oxidizing agents)

Distillation of the solvent

Acidification by 1 mL of 10% HCl

Extraction by 25 mL ether×2 times

Washing by 1 mL water×3 times,

Extraction from the 3 mL water fraction by 25 mL ether

Washing the ether fraction (75 mL) by 1 mL water×2 times

Dehydration by Na₂SO₄ and Filtration

Evaporation to dryness

Removal of dibasic acid by Vacuum drying at 90°C for 3 h

Addition of 5 mL Internal standard/chloroform solution (5.0 mg squalane/mL)

Spotting 1.0 μL chloroform solution at Chromarod*

Development (*n*-hexane, and hexane-benzene-chloroform-diethyl ether-acetic acid 50:20:20:10:3)

Determination by FID

*trade name (quartz rod put together silica gel)

Fig. 4 Analytical Procedure.

Table 1 Triacylglycerol Composition of Natural and Hydrogenated Oils and Fats.

Sample	TG composition (wt%)				UFA(%) ^{*2}	Recovery (%) ^{*3}
	S ₃	S ₂ U	SU ₂	U ₃		
Beef fat	12.3	37.4	38.2	12.0	50.0	105.8
Lard	7.2	31.6	41.7	19.6	57.8	100.8
Palm oil	7.8	44.7	35.3	12.4	50.8	101.3
Olive oil		4.7	34.7	60.7	85.4	102.1
Cacao butter	4.6	82.2	10.1	3.3	37.2	101.2
Butter fat	36.3	40.4	17.5	5.8	30.9	76.8
Coconut oil	82.5	13.5	4.2		7.3	75.5
H. ^{*1} Lard	6.4	32.3	42.7	18.7	57.9	95.1
H. ^{*1} Fish oil	8.7	30.7	38.8	21.9	58.0	90.7
H. ^{*1} Corn oil	0.6	13.4	39.2	46.9	77.4	87.3
H. ^{*1} Soybean oil		9.6	35.5	55.0	82.2	86.5
H. ^{*1} Rice bran oil		14.7	37.7	47.7	77.7	87.1

^{*1} H. means hydrogenated oil

^{*2} (Total mg of S₃, S₂U, SU₂, and U₃ determined) × 100 / Sample (mg)

^{*3} UFA (%) are calculated from the equation : 0.33 S₂U + 0.67 SU₂ + U₃ (%)

物油の TG 組成もほぼ「生」の油の TG 組成を示していると推定される。

4 多不飽和酸含量の高い液体油の TG 組成分析

多不飽和酸はオレイン酸と比べて酸化分解しにくいいため、アゼラオグリセリドの回収率が低く分析精度の低下をきたす。リノール酸とパルミチン酸から成る合成 TG についてリノール酸基の多い TG ほど、試料量が少ないほど TG 回収量は少なくなる (Table 2)。そこで液体油の酸化法による TG 組成分析において分析精度を向上させるための工夫が必要になる。

4.1 選択的水素付加

多不飽和酸含量の高い油脂について銅-クロム-マンガン系の触媒の存在下、飽和酸を増加させずに多不飽和酸を一不飽和酸に変える選択的水素付加が開発されている²⁷⁾。Table 1 で通常の硬化処理でも TG 組成にあまり影響を与えないことが示されたので、TG 組成分析の前処理として選択水素付加を試み、多不飽和酸の一不飽和化に伴って TG 回収率が向上することを確認した。すなわちリノール酸含量 60% のとうもろこし油では TG 回収率は 70% であるが、選択的水素付加によるリノール酸含量 40% 油で 92%, 30% 油で 95%, 10% 油で 98% とリノール酸の減少に伴って回収率が向上する。これは TLC クロマトグラム (Fig. 5) において、リノール酸の一不飽和化に伴う副反応物ピーク X の減少からも支持される。

選択的水素付加は魚油や植物液体油の TG 組成を酸化法で高精度で分析するための前処理として有効であ

Table 2 Recovery of Synthetic Triacylglycerols by TLC-FID.

Sample	TG(mg)	TG Recovery (mg)			
		PPP	PPLi	PLiLi	LiLiLi
1	1.25	1.20	0.85	0.75	0.65
2	2.50	2.50	1.85	1.60	1.40
3	5.0	5.0	4.0	3.8	3.2
4	10.0	10.0	8.5	8.5	6.8
5	20.0	20.0	18.0	18.0	14.8

P : Palmitic acid, Li : Linoleic acid

Fig. 5 TLC-FID Chromatogram of Native and Hydrogenated Corn Oils.

Sq : squalane, SzAz : disaturate-azelaine, SAz₂ : monosaturate-diazelaine, Az₃ : tri-azelaine, X : unknown

り、精度の高い分析をするためにはリノール酸含量を40%以下まで低下させることが望ましい²⁸⁾。

4.2 植物油のTG組成

Table 3にとうもろこし油、大豆油、なたね油、およびそれらの選択的水素付加油のTG組成を示す。回収率は生の精製油で低いが、TG組成は精製油と水素付加油とほとんど同じである。すなわち多不飽和酸含量の高い液状油であっても、選択的水素付加を省略した直接酸化-TLC-FID法でTG組成が求められることを意味する。

4.3 直接酸化法

直接酸化法によるTG組成分析法が多不飽和酸含量の高い油脂に一般的に応用できるか否かについて、S₃として牛脂固体部、U₃として精製とうもろこし油またはその選択的水素付加油との混合油脂で検討した。直接法ではU₃の回収量が少ないために相対的にS₃含量が

高くなることが予想されるが、実際にはS₃含量は高くなり、TG組成の実験値は計算値と一致した(Table 4)。これは液体油にはFID検出で感度の高いS₃の含量が少なく、感度は低いがU₃含量が多いので、組成計算上で相殺されたためと考えられる。

5 可塑性脂肪のTG分子種

TLC-FID法によるTG組成分析値に加えて、アセラオグリセリド・メチルエステルのシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分画脂肪、および原料脂肪について、GLCで測定された脂肪酸組成とTG組成からTG分子種組成を求めることができる²⁵⁾。これは脂肪酸分布説などの仮説を導入しないで実験値からTG分子種を求める方法であるので、天然油脂だけでなく加工油脂にも応用できる。油脂を構成する飽和酸がミリスチン酸(M)、パルミチン酸、ステアリン酸(St)、アラキン

Table 3 Triacylglycerol Composition of Plant Seed Oils.

Sample	UFA (%) ^{*1}		TG composition (wt%)			UFA (%) ^{*2}	Recovery (%) ^{*3}
	Polyene	UFA ^{*1}	S ₂ U	SU ₂	U ₃		
Corn oil	60.0	86.0	5.8	31.5	62.7	85.5	70.2
H ^{*4} Corn oil	10.4	86.3	6.1	30.7	63.1	85.6	97.6
Soybean oil	60.4	85.3	6.6	33.2	60.2	84.6	85.5
H ^{*4} Soybean oil	11.2	84.1	6.9	32.2	60.9	84.7	96.0
Rapeseed oil	33.7	93.8	3.7	15.9	80.4	92.3	73.3
H ^{*4} Rapeseed oil	6.7	93.8	3.7	17.7	78.6	91.7	92.1

*1 Unsaturated Fatty Acid content by GLC

*2*3*4 See in Table 1

Table 4 Triacylglycerol Composition of the Mixture of Solid Fraction of Beef Fat and Corn Oil.

Sample	UFA(%)by GLC		TG Composition								Recovery (%)*2
Solid/Oil*1 Solid/H oil*1	Polyene	UFA	Calculated				Determined				
			S ₃	S ₂ U	SU ₂	U ₃	S ₃	S ₂ U	SU ₂	U ₃	
0/100	59.5	86.6						5.8	31.5	62.7	70.2
	10.2	86.0						6.1	30.7	63.1	97.6
25/75	45.5	73.8	9.1	13.5	28.9	48.7	9.2	14.0	28.2	48.6	91.2
	9.3	74.4	9.1	13.7	28.3	48.9	8.7	13.7	28.1	49.5	97.8
50/50	30.4	59.5	18.2	21.1	26.2	34.6	17.4	21.8	25.6	35.2	90.2
	5.8	59.3	18.2	21.3	25.8	34.8	19.0	21.9	24.9	35.1	97.4
75/25	15.9	45.4	27.3	28.8	23.6	20.5	28.8	30.1	21.4	19.7	95.6
	4.3	46.1	27.3	28.8	23.4	20.6	28.9	29.9	21.2	20.6	96.1
100/0	1.6	32.4					36.4	36.4	20.9	6.4	99.3

*1 Solid is solid fraction of beef fat, Oil is corn oil, and H. oil is hydrogenated corn oil

*2 See in Table 1

Table 5 Triacylglycerol Species and Their Composition (mol%) of Beef Fat, Lard and Palm oil.

Triacylglycerol	Beef fat	Lard	Palm oil
MMP	0.3	0.2	0.1
MPP	1.2	0.4	0.8
MMO	0.4	0.3	tr
PPP	2.1	1.3	5.8
MPSt	1.0	0.2	0.3
MPO	2.6	1.9	2.0
PPPo	1.2		
LOO			0.1
PPoPo	0.8	1.0	
PPSt	3.4	2.6	0.9
MStSt	0.9	0.2	0.1
PPO	8.0	9.0	36.0
PStPo	1.5		
MStO	2.0	0.5	0.4
MOO	2.1	3.9	1.2
PPoO	1.8		
PoPoO	1.6	0.5	
PStSt	3.5	2.4	0.2
PStO	14.9	17.3	6.0
StStPo	1.2		
POO	23.6	28.8	31.8
PoOO	3.3	8.1	2.2
StStSt	0.4	0.1	
StStO	5.9	2.6	0.8
StOO	9.3	6.9	1.5
OOO	6.9	10.6	9.5
StStA	tr		
StAO		0.1	
AOO	0.4	1.0	0.2

酸 (A) など比較的単純な牛脂, 豚脂, およびパーム油の TG 分子種組成を Table 5 に示す。

大多数の不飽和酸はアゼライン酸に酸化されるので, エライジン酸, リノール酸, およびリノレン酸はオレイン酸と区別できないため, 魚油や植物油の TG 分子種を求めることができない。ただしパルミトオレイン酸 (Po) は GLC でオレイン酸と区別できるので, それらから構成される TG には適応できる。

5・1 TG 分子種の計算

牛脂を例にとって説明する。始めに Table 6 に牛脂と酸化牛脂画分について, GLC で測定された脂肪酸組成と TG 組成をまとめ, これをもとに炭素数に対して考える TG 分子種を帰属させる (Table 7)。

Table 7 において TG 分子種が一つの場合, それは一義的に決まる。すなわち C_{44} の S_3 は MMP (0.3%) で

ある。同様に C_{46} の S_3 は MPP (1.2%), S_2U は MMO (0.4%), C_{48} の SU_2 は PPoPo (0.8%); C_{50} の U_3 は PoPoO (1.6%); C_{52} の S_3 は PStSt (3.5%), SU_2 は POO (23.6%), U_3 は PoOO (3.3%); C_{54} の S_3 は StStSt (0.4%), S_2U は StStO (5.9%), SU_2 は StOO (9.3%), U_3 は OOO (6.9%); C_{56} の S_3 は微量の StStA, S_2U は検出されず, SU_2 は AOO (0.4%) である。

しかし C_{48} , C_{50} , C_{52} の複数の TG 分子種から成る場合, 脂肪酸含量も考慮して含量を決定する。 C_{50} の SU_2 は MOO と PPoO から成るが, SU_2 のミリスチン酸含量は 0.7% であるので, MOO は 2.1%, PPoO は 1.8% (3.9-MOO) となる。 C_{48} と C_{50} の S_3 について, 始めに低含量のミリスチン酸から成る TG 組成値を求める。 S_3 のミリスチン酸含量は 1.2% であるが, MPSt と MStSt を構成するミリスチン酸は 0.6% ($1.2-MMP \times 2/3 - MPP \times 1/3$) であるが, それらの割合は実験値から直接求めることはできないので, S_3 を構成するパルミチン酸: ステアリン酸 (5.8 : 5.2) と同等と仮定すると, MPSt は 1.0%, MStSt は 0.9% となる。したがって PPP は 2.1% ($3.1-MPSt$), PPSt は 3.4% ($4.3-MStSt$) となる。同様に C_{48} と C_{50} の S_2U についてもミリスチン酸から成る TG 組成値を求める。 S_2U のミリスチン酸含量は 1.8% であるが, MMO (0.4%) ですでに $0.4\% \times 2/3$ が使われているので, 残り 1.5% を MPO と MStO に配分する。それらの割合を実験値から求めることはできないので, S_2U を構成するパルミチン酸とステアリン酸の比 (13.2 : 10.0) と同等と仮定すると, MPO は 2.6%, MStO は 2.0% となる。したがって PPPo は 1.2% ($3.8-MPO$) となる。

C_{50} と C_{52} の S_2U について, 含有量の少ないパルミトオレインから成る TG 組成値を求める。残されたパルミトオレイン酸 0.9% ($4.6 - \text{使用された } 3.7$) を PStPo と StStPo に配分する。それらの割合を実験値から求めることはできないので, S_2U を構成するパルミチン酸とステアリン酸の比と同等と仮定して, PStPo は 1.5%, StStPo は 1.2% となる。したがって PPO は 8.0% ($11.5-MStO - PStPo$), PStO は 14.9% ($16.1-StStPo$) となる。

実験値から区別できない TG について, それらの含量が低い場合には必ずしも存在するとは限らないので通常は Critical pair として処理されることが多いが, ここでは TG を構成するパルミチン酸とステアリン酸の含量比と同じ割合で存在すると仮定して算出した。

牛脂の TG 組成と TG 分子種の間係をまとめると, $C_{44} \sim C_{48}$ は主に固体脂成分 (S_3 と S_2U) 9.6% から成り, C_{50} と C_{52} は S_2U と SU_2 の 55.1% から, C_{54} は液体油成分 (SU_2 と U_3) 16.2% から成る。すなわち炭素数の少ない TG は固体脂成分から成り, 炭素数の多

Table 6 Fatty Acid and Triacylglycerol Compositions of Beef Fat by GLC.

	Carbon number	Beef fat	TG Composition			
			S ₃	S ₂ U	SU ₂	U ₃
		100	12.6	37.6	38.0	11.8
Fatty acid composition (mol%)	C ₁₂	0.3	0.2	tr		
	C ₁₄	4.2	1.2	1.8	0.7	
	C ₁₆	28.4	5.8	13.2	9.0	
	C _{16:1}	4.6		0.6*	1.8*	2.2*
	C ₁₇	1.3	0.2	0.6	0.3	
	C ₁₈	17.0	5.2	10.0	3.1	
	C _{18:1}	43.8		10.7	23.6	9.6
	C ₂₀	0.4	tr	0.1	0.2	
Triacylglycerol composition (mol%)	C ₄₄	0.2	0.3			
	C ₄₆	1.6	1.0	0.4		
	C ₄₈	8.6	3.1	3.8	0.8	
	C ₅₀	21.3	4.3	11.5	3.9	1.6
	C ₅₂	46.3	3.5	16.1	23.6	3.3
	C ₅₄	21.5	0.4	5.9	9.3	6.9
	C ₅₆	0.5	tr		0.4	

* Calculated from the TG composition (Table 7)

Table 7 Possible Fatty acid Combination of Triacylglycerol of Beef Fat.

Carbon number	S ₃ (12.6)	S ₂ U (37.7)	SU ₂ (38.0)	U ₃ (11.8)
C ₄₄ (0.2)	MMP (0.3)			
C ₄₆ (1.6)	MPP (1.2)	MMO (0.4)		
C ₄₈ (8.6)	PPP, MPSt (3.1)	MPO, PPPo (3.8)	PPoPo (0.8)	
C ₅₀ (21.3)	PPSt, MStSt (4.3)	PPO, MStO, PStPo (11.5)	MOO, PPoO (3.9)	PoPoO (1.6)
C ₅₂ (46.3)	PStSt (3.5)	PStO, StStPo (16.1)	POO (23.6)	PoOO (3.3)
C ₅₄ (21.5)	StStSt (0.4)	StStO (5.9)	StOO (9.3)	OOO (6.9)
C ₅₆ (0.5)	StStA (tr)		AOO (0.4)	

Figures in the bracket reveal TG compositions of beef fat (Table 5)

L : lauric, M : myristic, P : palmitic, St : stearic, A : arachic, Po : palmitoleic, O : oleic (or linoleic, linolenic) acid.

い TG は液体油成分から成り、StStSt のような極端に融点の高い TG は生合成され難く、体温に近い融点の脂肪になっている。同様の傾向は豚脂や乳脂にもあてはまる。

5・2 パーム油

同様に求められたパーム油の TG 分子種は報告値とほぼ一致する^{29),30)}。パーム油はパルミチン酸 46% とオレイン酸を主体とする不飽和酸 48% から成る単純組成の油脂であるので、8.2% の S₃ のうち 6.1% は PPP, 45.3% の S₂U のうち 36.4% は PPO, 34.8% の SU₂ のうち 31.8% は POO と、約 90% がパルミチン酸を主体とする単純な TG 分子種組成である。

5・3 乳脂肪

短・中～長鎖飽和酸から成る乳脂肪の TG 分子種分析は多くの Critical pairs のため今日の GLC や HPLC を用いても困難である³¹⁾。ここでは TLC-FID と GLC を組み合わせてガンジー、ホルスタインおよびジャージーの三種の乳脂について TG 分子種分析を試みた (Table 8)³²⁾。飽和酸含量はそれぞれ 60.6, 64.3, 69.4% であり、また S₃ 含量はそれらと相関して 27.1, 31.1, 41.6% と、他の天然の動植物油脂と比べて著しく多い。具体的には分子量の大きい C₄₆～C₅₆ TG は不飽和度が高く、S₃ や S₂U は短鎖飽和酸から成る分子量の小さい C₂₆～C₄₄ TG を主成分とするので、乳脂は飽和酸含量

Table 8 Fatty Acid and Triacylglycerol Compositions of Milk Fats (mol%)

Milk fat TG and SFA compositions (by GLC)		TG composition (by TLC-FID)				SFA (%) ^{*1}	UFA (%)
		S ₃	S ₂ U	SU ₂	U ₃		
Guernsey		27.1	38.0	24.5	10.4	60.6	38.4
TG C _{26~30}	1.4	1.0	0.6			1.4	0.2
C _{32~44}	44.7	20.8	21.9	4.4		36.9	10.2
C _{46~56}	53.8	5.2	15.5	20.0	10.4	22.2	28.9
SFA C _{4~9}	12.2	6.9	4.7	1.3		12.9	
C _{10~14}	13.7	6.8	5.7	1.7		14.2	
C _{15~20}	41.9	13.4	14.8	5.1		33.3	
Holstein		31.1	40.0	19.7	9.2	64.3	35.8
TG C _{26~30}	2.3	1.7	0.8			2.2	0.3
C _{32~44}	48.3	23.1	24.0	4.0		40.4	10.7
C _{46~56}	48.8	6.2	15.2	15.7	9.2	21.6	24.7
SFA C _{4~9}	13.2	8.2	5.9	1.1		15.2	
C _{10~14}	15.2	8.5	6.1	1.6		16.2	
C _{15~20}	41.0	14.4	14.4	3.9		32.7	
Jersey		41.6	33.4	16.8	8.1	69.4	30.5
TG C _{26~30}	4.1	2.7	1.7			3.8	0.6
C _{32~44}	54.2	32.9	20.8	4.2		48.2	9.7
C _{46~56}	41.8	6.0	10.9	12.6	8.1	17.5	20.0
SFA C _{4~9}	13.0	9.9	5.0	1.2		16.1	
C _{10~14}	21.3	13.8	6.9	1.5		22.2	
C _{15~20}	40.6	18.0	10.2	2.9		31.1	

*1 Calculated from the TG composition by TLC-FID

が高いにもかかわらず融点は高くないのが特徴である。

6 ま と め

油脂の TG 組成分析法の一つである酸化法で、分離と検出に安価な TLC-FID 装置を用いて、精度の高い TG 組成分析が可能である。本法の特長として、無数の TG 分子種が S₃, S₂U, SU₂, および U₃ の 4 成分に単純化されるので TG 解析が非常に容易なこと、また可塑性脂肪については GLC を併用すると、高性能 HPLC などと匹敵する TG 分子種分析ができることなどが挙げられる。酸化法は最近の機器分析の発達のなかでほとんど省みられなかった方法であるが、興味深く実用的な分析方法であることを認識したので、本法による TG 組成分析法が食用油脂化学の分野に寄与することを願い、あえて再考を試みたものである。

(受付: 1997 年 4 月 16 日, 受理: 1997 年 5 月 16 日)

文 献

- 1) C.G. Young, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **38**, 62 (1961).
- 2) 田村利武, 油化学, **40**, 2 (1991).
- 3) J. Bezard, M.A. Ouedraogo, *J. Chromatogr.*, **10**, 451 (1980).
- 4) W.W. Christie, *J. Chromatogr.*, **454**, 273 (1988).
- 5) E. Geeraert, P. Sandra, D.J. DeSchepper, *J. Chromatogr.*, **279**, 287 (1987).
- 6) M.J. Wojtusik, P.R. Brown, J.G. Turcotte, *Chem. Rev.*, **89**, 397 (1989).
- 7) J.P. Wolff, F.X. Mordret, A. Dieffenbacher, *Pure and Applied Chem.*, **63**, 1173 (1991).
- 8) K. Takahashi, T. Hirano, M. Saito, *Nipponn Su-isann Gakkaishi*, **54**, 523 (1988).
- 9) A. Kuksis, J.M. McCarthy, *Can. J. Biochem.*, **40**, 679 (1962).
- 10) E. Geeraert, P. Sandra, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 100 (1987).
- 11) H. Traitler, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 1119 (1988).
- 12) S. Wada, C. Koizumi, J. Nonaka, *J. Jpn. Chem. Soc.*, **26**, 11 (1977).
- 13) R.D. Plattner, G.F. Spencer, R. Kleiman, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 511 (1977).

- 14) A.H. EL-Hamdy, E.G. Perkins, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 867 (1981).
 - 15) A.J. Palmer, F.J. Palmer, *J. Chromatogr.*, **465**, 369 (1989).
 - 16) 郭 志平, 深津 誠, 田村利武, 油化学, **42**, 39(1993).
 - 17) F.C. Phillips, W.L. Erdahl, W.L. Schmit, O.S. Privett, *Lipid*, **19**, 880 (1984).
 - 18) J.J. Myher, A. Kuksis, L. Marai, J.J. Mangano, *J. Chromatogr.*, **283**, 289 (1984).
 - 19) 堀 正典, 佐橋裕子, 小池誠治, 油化学, **42**, 619, 989 (1993).
 - 20) 大類 洋, 油化学, **44**, 947 (1995).
 - 21) T.A. Foglia, E.J. Conkerton, P.E. Sonnet, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72**, 1275 (1995).
 - 22) O. Renkonen, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 298(1965).
 - 23) N.B. Smith, A. Kuksis, *Can. J. Biochem.* **56**, 1149 (1978).
 - 24) 鎌田恒夫, 油化学, **34**, 36 (1985).
 - 25) 鎌田恒夫, 油化学, **36**, 933 (1987).
 - 26) E. Fedeli, G. Jacini, *Advance Lipid Res.*, **9**, 335 (1971).
 - 27) 工 静夫, 油化学, **8**, 253 (1959).
 - 28) 鎌田恒夫, 油化学, **34**, 1017 (1985).
 - 29) 石川秀敏, 水口恒夫, 近藤 敏, 油化学, **29**, 235(1980).
 - 30) B.K. Tan, R.J. Hamilton, K.G. Berger, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 1 (1981).
 - 31) M. Lipp, *Food Chemistry*, **54**, 213 (1995).
 - 32) 鎌田恒夫, 第36回日本家政学会年次大会(昭和59年9月)講演要旨 A 154.
-

[総説]

血液細胞分化・増殖と糖脂質

中 村 充

自治医科大学・血液研究所・造血発生 (〒329-04 栃木県河内郡南河内町薬師寺 3311-1)

本稿では、血液学・免疫学両分野での糖脂質の機能研究につき、我々の研究成果に触れながら解説を試みたい。まず、ヒト白血球分化抗原としての糖脂質糖鎖についてまとめたあと、ヒト骨髄性白血病細胞株 HL-60 の2方向性分化の分化方向を決定付ける糖脂質とその発現制御メカニズム、そしてその糖脂質による細胞分化制御メカニズムにつき述べる。次いで、ヒト B リンパ球細胞株の接着に関与する糖鎖の発現制御機構、及びマウス骨髄性白血病細胞株 NFS60 の自律性増殖にともなったサイトカイン (IL-3) 関連ガングリオシド GD1a の発現調節機構、その GD1a による STAT 5 を介した転写調節・細胞増殖促進メカニズムにつき詳述する。

(連絡者: 中村 充) Vol. 46, No. 10, 1109 (1997)

[総説]

トリアシルグリセリン組成の分析法

鎌 田 恒 夫

十文字女子大学社会情報学部社会情報 (〒352 埼玉県新座市菅沢 2-1-28)

トリアシルグリセリン (TG) 組成分析法について概説し、酸化法により安価な TLC-FID 装置を用いて油脂の TG 組成が高感度で分析できることを例に挙げて示した。本法では無数に存在する TG 分子種を S_3 , S_2U , SU_2 , U_3 の4つの TG 組成に単純化するので、そのデータ解析は非常に簡単である。したがって、TG 組成に基づいて要求される物性の食用油脂を自由に調製することによって高分解能 HPLC や GLC と同様の TG 分子種分析が可能である。

(連絡者: 鎌田 恒夫) Vol. 46, No. 10, 1117 (1997)

[総説]

生体調節機能を持つ脂質成分

日比野 英 彦

日本油脂株式会社王子工場食品研究所 (〒114 東京都北区豊島 4-18-11)

植物ステロール (シトステロール), γ -オリザノール (β -シトステロールフェルラ酸エステル), シトスタノール脂肪酸エステル, ホスファチジルコリン, *sn*-1-オレオイル-*sn*-2-ドコサヘキサエノイルホスファチジルコリンおよび脂肪酸第一級アミドのような脂質化合物に関する生体の調節機能をレビューした。

植物ステロール, γ -オリザノール, シトスタノール脂肪酸エステルは血清脂質の代謝を改善した。

特に, γ -オリザノールは中枢神経系に良い効果を与える。

脂質化合物群, ホスファチジルコリン, *sn*-1-オレオイル-*sn*-2-ドコサヘキサエノイルホスファチジルコリンおよび脂肪酸第一級アミドは自然なレム睡眠を誘導した。

(連絡者: 日比野英彦) Vol. 46, No. 10, 1127 (1997)