総 説

脂質分析の進歩とその応用

高 木 徹

名古屋文理短期大学 (〒451-0077 名古屋市西区笹塚町 2-1)

Advance in Lipid Analysis and Applications

Toru TAKAGI

Nagoya Bunri College

(2-1, Sasazuka-cho, Nishi-ku, Nagoya-shi 451-0077)

Abstract : Recent development in lipid analysis for determination of compositions and characterization of molecular structures are reviewed. Important references on fundamental procedures including solid-phase extraction and size-exclusion chromatography are presented. Information on the development of chiral-phase chromatography of lipid enantiomers, discovery and utilization of δ -5 acids, use of stereospecific analysis of triacylglycerols by chiral-phase HPLC in biotechnology to obtain high-erucic oils, and methods for determination of optical purity of insect pheromones having aliphatic chain are discussed.

Keywords : solid-phase extraction, size-exclusion chromatography, chiral-phase HPLC, δ -5 acids, high-erucic triacylglycerols, insect pheromone

1 はじめに

脂質の成分分析法とくに機器分析法は 20 世紀中頃から急速に進歩した。脂質の分析は、他の有機化合物成分の分析法におけると同様に、分離分析法であるクロマトグラフと構造分析法である電磁波スペクトル分析法が、その 2 本の柱であるが、化合物を分析する脂質成分の炭素数別の分離、炭素数の確認、不飽和結合、官能基位置、立体構造判定、分子骨格の追求などは脂質に特有の技術が要求され、脂質研究者により、新脂質分析法の研究、開発が行われてきた。この方面の全般的な入門書としては、和書では新版の油脂化学便覧¹⁾があるが、洋書では Christie の Lipid Analysis²⁾ が多くの文献を記載して便利である。ただし、この本は 1973 年の出版で引用文献がかなり古い。最近の脂質分析の概観は文献³⁾が利用できる。脂質分析の最新の進歩総説としては、Christie 編の "Advances in Lipid Methodology 1-4"^{4),5)}がある。

その他では AOCS 発行の^{6)~9)}が利用できる。ただし、後者は学会における発表を Proceeding として編集したもので、内容には部分的に発表者の個人的主張が強く出ている箇所がある。

2 各分野における文献

文献⁴⁾の内容を Table 1 に示す。1989-1996 年については各年間の主要な脂質分析の文献が各巻の末尾に 1H, 2I, 3G, 4G として挙げられている。近く出版が期待される 5 巻には 1997-1998 年の文献が掲載されるであろう。

Table 1 の 1-A は脂質分析に先立つ試料調製に使用される固相抽出法が述べられている。これは市販の固相抽出 (SPE) 管と標準装置を用いて、試料の抽出、濃縮、導入の操作を単純化、効率化した方法で、従来用いられた液液抽出などに代わり、分析操作の再現性を増し、操作の時間、経費、労力を軽減させる。化合物別に適した SPE 管が市販されている。和文解説は年度ごとに出版のシグマアルドリッチジャパン社のカタログ "Supelco クロマトグラフィー製品" がわかりやすい。1B は不飽和脂肪酸などの不飽和結合の位置をマススペクトルで求める方法で本特集の新脂肪酸の分析で取り上げられよう。この原理は油脂化学便覧¹⁰⁾に解説されている。1C は超臨界液体クロマトグラフィー (SFC) による脂質分析であり、本誌には最近 SFC の脂質分離への適用の総説¹¹⁾が掲載されている。移動相は超臨界液体が用いられるが、ほとんどの場合に CO₂ が用いられている。CO₂ は無極性のために、極性物質の分離にはメ

Table 1 Contents of advances in lipid methodology¹⁾.

Vol.	Contents
1A	Solid-phase extraction columns in analysis of lipids
B	Mass spectrometry of piconyl and other nitrogen-containing derivatives of lipids
C	Supercritical fluid chromatography of lipids
D	Chromatographic resolution of chiral lipids
E	Chemometrics in lipid analysis
F	Silver ion chromatography and lipids
G	Determination of trans fatty acids
H	Some important references in lipid methodology 1989, 1990.
2A	High resolution ¹³ C NMR spectroscopy of lipids
B	Preparation of ester derivatives of fatty acids for chromatographic analysis
C	Size exclusion chromatography in analysis of lipids
D	Mercury adduct formation in analysis of lipids
E	Capillary isotachopheresis in analysis of lipoprotein
F	Preparation of clean lipid extracts from tissues
G	Tandem mass spectrometry in the structural analysis of lipids
H	The analysis of acyl carnitines
I	Some important references in lipid methodology 1991, 1992.
3A	Analysis of positional isomers of glycerolipids by non-enzymatic methods
B	³¹ P-Nuclear magnetic resonance profiling of phospholipids
C	Separation of phospholipid classes by high-performance liquid chromatography
D	Analysis of long-chain acyl-Coenzyme A esters
E	Nuclear magnetic resonance spectroscopy and lipid phase behaviour and lipid diffusion
F	Plant glycolipids : structure, isolation and analysis
G	Some important reference in lipid methodology 1993, 1994.
4A	Analysis of plant lipoxigenase metabolites
B	Separation of molecular species of phospholipids by high-performance liquid chromatography
C	Preparative high-performance liquid chromatography
D	Structural analysis of fatty acids
E	Analysis of stable isotopes in lipids
F	Reversed-phase high-performance liquid chromatography and analysis of fatty acids and triacylglycerols
G	Some important references in lipid methodology 1995, 1996.

タノールなどの極性溶媒がモディファイアーとして加えられる。

超臨界液体の物性は気体と液体の中間で密度と溶媒力は液体に、粘度は気体に似ており、拡散性は気体と液体の中間である。CO₂ は温度範囲は 20~150℃, 圧力範囲 5~40 MPa 程度である。移動相の密度は圧力で連続的に変化するので、溶解度もそれに従って変化し、温度プログラミングのほか圧力プログラミングによって、分子量分布の幅の広い試料を比較的短時間に分析できる。カラムは充填カラムとキャピラリーカラムが用いられ、前者は低温で液体クロマトグラフィーに近い条件で、後者は高温でガスクロマトグラフィーに近い条件で用いられる。SFC の検出器としては紫外可視吸光検出器(UV,

VS), 水素炎イオン化検出器 (FID), 光散乱光度計 (LSD) のほかに、質量分析計や FT-IR を利用する検出も利用できる。本誌には、最近、非イオン性化合物のシリカゲルカラムを用いた SFC が報告されている¹²⁾。1D は脂質成分のキラルクロマトグラフィーの総説であるが、本特集には、筆者の共同研究者であった板橋のこの方面の総説が載る。3A はグリセロ脂質の立体特異的分析の総説であるが、本特集では筆者の共同研究者であった安藤によるトリアシルグリセロールの立体特異的分析の総説が掲載される。1E ケモメトリックスについては全般的には和文の解説¹³⁾, 成書¹⁴⁾があるが、最近本誌に本法を利用するごま油香気成分の GC データの多変量解析¹⁵⁾の報告が発表されている。1G はトランス

脂肪酸の定量で最近本誌に、 ^{13}C -NMR で水素添加食用植物油中のトランス酸の定量法¹⁶⁾が報告されている。2A, 3B, 3E には NMR 関連の脂質分析法が述べられている。本特集では NMR による脂質分析の総説が掲載される。2B はクロマトグラフィー用脂肪酸エステル誘導体の調製法である。

2C はサイズ排除クロマトグラフィーで、SEC の略号で示され、分子量 100 から数百万までのものを分子サイズにより分離する。この技術は生化学分野で生体分子に適用するときは緩衝水溶液を展開に用い、多孔性架橋デキストラン、アクリルアミドを固定相に用いてゲル濾過クロマトグラフィー (GFC ; Gel-filtration chromatography) と呼び、分子サイズによる分離が行われる。一方、工業化学、有機化学の分野では合成ポリマーの分子量分布を得るのに用いて、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC ; Gel-penetration chromatography) と呼ぶ。この場合には、ポリスチレンのような堅牢なポリマー骨格をもつ樹脂粒子が固定相に、有機溶媒が移動相に用いられる。高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 条件で SEC が行われるときは HPSEC の略号が使用される。脂質分析では SEC の GFC と GPC の分類は明確には成立せず、一般に総括して SEC として取り扱う。有機溶剤を用いる SEC は重合トリアシルグリセロール、重合脂肪酸、トリ、ジ、モノアシルグリセロール、脂質酸化物などの分離に用いられ、水相での SEC はリポタンパク質など水溶性高分子錯体、ベシクル、リポソームなどの分析に用いられる。原、岡崎らのヒト血清リポタンパク質の VLDL, LDL, HDL, VHDL の分離の研究¹⁷⁾は後者の分野に属する。2E はキャピラリー電気泳動 (CE) によるリポタンパク質の分析について述べる。CE については成書¹⁸⁾に基本的なことが解説されているが、進歩が速やかで新しい報告、総説が最近多数出版されている。本誌には、最近シクロデキストリンおよびイオン性ミセルを用いる CE のアミノ酸誘導体などの光学分割への応用の総説¹⁹⁾が掲載されている。

3 脂質成分分析法の開発と利用

脂質成分の構造を求めることの動機は、対象が天然物、合成物の場合があり、検索の手掛かりとしては、分析の手段として各種クロマトグラフィー、スペクトルなどの機器分析におけるピークの出現、試薬に対する特異な反応性、各種生体や生体の区分に対する作用などがある。これらの因子は目的化合物の濃縮、分子の構造を求める手掛かりとなり、各種用途の素材の開発を促進する場合が多い。

3.1 脂質エナンチオマー分離

これらの手掛かりを求める方法は多様であり、研究組織内で新規に高価な装置を求めることは、その装置が検

索の手掛かりとならない場合もあることを考えると、なかなか実行しにくい。現在はその装置を販売するか、試験を実施している機関に依頼して、試料を送って検索してもらうことができる。たとえば、筆者のキラル脂質化合物のエナンチオマーへの分離の研究では、最初高速液体クロマトグラフィーのキラルカラムを販売する会社にモノアシルグリセロールの市販ラセミ体のキラルカラムによるエナンチオマーへの分割を依頼して、その分割の可能性あることを求めてもらい、その条件を同一キラルカラムとモノアシルグリセロールエナンチオマー標品を購入して、自分の研究室内で再現し、さらに分離を改良し、エナンチオマーピークの同定を行って、この方面の研究を出発できた²⁰⁾。わが国は、メーカーによるクロマトグラフィー用キラルカラムの研究が世界で著しく進んでおり、その恩恵を受けることができた。

3.2 デルタ 5 脂肪酸の発見と利用

デルタ 5 ポリエン酸の存在は、現在名古屋文理短期大学につとめる小山が、筆者と名古屋大学の同じ研究室にいた 1950 年代に、裸子植物ナギの種子油のポリエン脂肪酸をアルカリ異性化した場合に、紫外吸収スペクトルの測定で得られる共役ジエン脂肪酸の量に比べてヨウ素価で測定される不飽和度が高いことを発見したのがきっかけになった。このポリエン酸の構造は、筆者により、当時脂質分析に新たに用いられようになったポリエステル液相を用いるガスクロマトグラフィーにより全シス-5,11,14-エイコサトリエン酸と決定された²¹⁾。通常のアルカリ異性化条件では、5:6, 11:14 オレフィン結合のようなオレフィン結合の間のメチレンの数が 2 個以上の場合には、下式で示されるように、二重結合移動による共役化は起こらない。

シスあるいはトランス 2,3,4,5-オレフィン酸異性体混合物は高分解能キャピラリー GC でも異性体相互の分離は困難であるが、現在では ^{13}C -NMR のシグナルを用いて、5-オレフィン酸 (デルタ 5 酸) の存在は、2, 3,4-オレフィン酸の共存下で微量でも検出できる²²⁾。この化合物の発見は裸子植物の種子中のデルタ 5 酸の広汎な分布を知るきっかけとなった^{23), 24)}。このように、反応の異常性が新成分の発見の手がかりとなることもある。デルタ 5 酸には全シス 5,9-18:2,5,9,12-18:3,5,11,17,14-20:3,5,11,14,17-20:4,5,13-20:2 などの存在が植物

中に認められており、キンポウゲ科の植物種子などにはトランス 5, シス 9, シス 12-18:3 などのトランス 5 オレフィン結合を持つものの存在も認められている。オダマキ種子油脂肪酸はこの酸を 57% 強も含有する²⁵⁾。デルタ 5 酸の類は一般に低融点で全シス 5,12-18:2 は融点が -30℃ で 9,12-18:2 リノール酸の融点 -5℃ に比べて 25℃ も低く、酸化速度は、通常の条件では、ほぼオレイン酸と同程度である。ふつう、5 ポリエン酸の自動酸化速度は 5:6 オレフィン結合を含まない対応するポリエン酸と同程度の酸化速度を示す。つまり、全シス 5,9,12-18:3 メチルエステルはリノール酸メチルと、5,9-18:2 メチルエステルはオレイン酸メチルとほぼ同じ速度で酸化する²⁶⁾。パンクレアチックリパーゼの加水分解作用も 5 オレフィン結合の存在により著しく遅くなる。デルタ 5 酸は、この様な特異な物性により油脂、あるいはエステル誘導体として、潤滑油、コーティング剤、化粧品などの原料として有望である。

ミドホーム油は、シス 5-20:1 酸を約 63%, 5,13-20:2 を約 19% 含有し、デルタ 5 酸を主成分とするコマールベースで生産されている唯一の種子油であるが、その主体は 5-モノエン酸である。これからは、多くの誘導体がオレオケミカル原料として合成されている。5-20:1 は過塩素酸を触媒とし塩化メチレン中でおだやかな条件で反応させて δ ラクトンが高収量で得られる²⁷⁾。条件によっては γ ラクトンも合成できる。液状ワックス誘導体にしたり、水素添加して固体エステルにしたり、イソプロピルエステルにして化粧品原料にしたり、グリセロールエステル、プロピレングリコールエステルにして界面活性物質としたり、ファクチスにしたり²⁸⁾、エポキシド²⁹⁾、アミド、ダイマー酸³⁰⁾ にして利用されている。最近では 5 アルコキシ 20:0 酸を合成を行う原料にしたり、エストロイドにして生分解性の良好な切削油、潤滑油原料とする研究³¹⁾ が行われている。

1991 年に全シス-5,11,14-20:3 はマウスの肝臓のホスファチジルイノシトール (PI) 中のアラキドン酸に置換し得ることが報告された³²⁾。高レベルのエライジン酸をラットに投与すると、ほとんどトランス 9, シス 12-オクタデカジエン酸 (t9, c12-18:2) には転換せず、シス 5, トランス 9-18:2 (c5, t9-18:2) に脱水素される。この場合に、ラットミトコンドリアのリン脂質ではホスファチジルエタノールアミン、ホスファチジルコリン、PI の順に c5, t9-18:2 含量が増加した³³⁾。このことは、アラキドン酸がおもに PI に含まれ、PI には $n-3$ 22:6 はほとんど含まれないことと対照して興味深い。PI アシル化酵素がシス 5 オレフィン結合を持つ脂肪酸に特異的に作用することを示す³³⁾。全シス 5,9,12-18:3 を 15% 程度含むマツノミ油のラットへの投与による血中コレステロール低下作用より、5,9,12-18:3 の作用は α -リノレン

酸より低く、リノール酸より高いと推定された³⁴⁾。デルタ 5 酸の生化学分野の興味ある効果の研究は現在も進行中で、その機構が解明されつつある²⁴⁾。

3.3 昆虫フェロモンの鏡像体純度

フェロモンは昆虫では性誘引、集合、警報、階級化の開始などの重要な情報伝達の役割を果たしている。これらは脂質関連の鎖状分子構造を持つ。1961 年にカイコガの性フェロモンであるボンビコールの構造が (10E, 12Z)-10,12-ヘキサデカジエン-1-オールであることが、合成により決定されて、はじめて明らかになった。そのうち、キラル固定相を用いる GC とか、光学活性な試薬によりジアステレオマー誘導体としての GC により、これらフェロモンの鏡像体純度はナノグラムぐらいの試料でも決定できるようになった。(S)-アセチル乳酸クロリドで得られる (S)-アセチル乳酸エステルの GC 分析による鏡像体純度分析法³⁴⁾ が報告され、この方法により、昆虫 1 匹のなかの微量に存在するフェロモン (鎖状アルコール、鎖状ケトンなど) の生物活性とキラルティーの関係が得られるようになった。その結果、天然の昆虫フェロモンの鏡像体純度は意外にも個体差が大きく、キクイムシの一種の集合フェロモン、イブスジエノールは 54 匹の分析結果の平均値は R 体 94%, S 体 6% であるが、R 体含量が 70% 以下である虫は 54 匹中 3 匹もあり、R 体が最低の虫では R 体の含量は 61% で鏡像体純度は 22% ee に過ぎなかった。この分析法で純粋に合成した鏡像体の分析評価法が確率されて個々の生体の鏡像体純度分析の比較が可能となった。生物活性は、1) 一方の鏡像体のみが活性で、他方は活性を阻害しない場合、2) 一方の鏡像体のみが活性で、他方は活性を阻害する場合、3) 一方の鏡像体のみが活性で、そのジアステレオマーは活性を阻害する場合など、結果は複雑であることが判明した^{35), 36)}。

3.4 キャノーラ新種の開発

このような個々の生体試料の少量の脂質の分析が可能となって、油種子の脂肪酸成分を種の交配によってバイオテクノロジーによって変えた例として、1960 年代のなたねにおけるドコセン酸フリー・キャノーラ種の誕生がある。この場合は多数の品種の個々のなたね種子をそれぞれに等分に半分分割し、一方でその種子中のドコセン酸 (エルカ酸) 含量をガスクロマトグラフィーで測定し、他の半分を発芽させて次世代の種子を得て次第にドコセン酸含量を交配育種によって減少させてドコセン酸フリーキャノーラ油を生産する種子が得られた³⁷⁾。本特集のキラル高速液体クロマトグラフィーによるトリアシルグリセロールの立体特異的分析法は北海道大学の筆者の研究室で、主に安藤の協力により行われた。この方法は、なたね *Brassica napus* 中のエルカ酸を DNA 組み替えにより高エルカ酸種にする研究で、高含量のトリ

エルシンを含む品種を得る研究で利用された^{38),39)}。

高エルカ酸植物油の期待される主な用途はエルカアミドにして、プラスチックフィルムの剥離促進、固着防止剤にすることである。その他、トリエルシンはすぐれた高温潤滑油として、また医薬として有用であり、水素添加物あるいは分解物は界面活性剤、可塑剤、コーティング剤の原料として役立つ。筆者と安藤はバイオテクノロジーへの利用のために、極めて微量の試料で実行できるトリアシルグリセロールの立体特異的分析法を報告した^{40),41)}。

最近は大豆油トリアシルグリセリドも、われわれの方法で分析されて、トリアシルグリセリドの全アシル基の%に対して、*sn*-1, *sn*-2, *sn*-3位のアシル基%をプロットして両者の関係が得られている⁴²⁾。

4 おわりに

指定された構造を持つ各種トリアシルグリセロールリン脂質の製造、消化、吸収、代謝、人体の健康への影響などや、その医薬、健康食品としての利用は⁴³⁾、脂質の的確の構造、組成の分析法がなければ、確実な基礎的知識は得られない。利用研究は、とかく結果、結論を急ぎ、先鞭をつけることが重視されるが、本文で解説したように、新基礎分析技術の開発は、オリジナリティの高い結論、確実な知識を与え、将来への学術、技術の道を開く上で極めて重要である。

(受付: 1998年6月8日, 受理: 1998年6月12日)

文 献

- 1) 日本油化学会編, “改定3版油脂化学便覧” 丸善 (1990) p. 297.
- 2) W.W. Christie, “*Lipid Analysis*”, Pergamon Press, Oxford (1973).
- 3) “*The Lipid Handbook* 2nd Ed.”, (F.D. Gunstone, J.L. Harwood, P.D. Padley, Eds.) Chapman & Hall, London, UK (1994).
- 4) “*Advances in Lipid Methodology*”, (W.W. Christie, Ed), Oil Press, West Ferry, Dundee, Scotland. Vol. 1 (1992), Vol. 2 (1993), Vol. 3 (1996), Vol. 4 (1997).
- 5) R.J. Hamilton, “*Analysis of Waxes*” in *Waxes: chemistry, Molecular Biology and Functions* (R.J. Hamilton, Ed.), Oil Press, West Ferry, Dundee, Scotland (1994).
- 6) “*New Techniques and Applications in Lipid Analysis*”, (R.E. McDonald, M.M. Mossoba Eds), AOCS Press, Champaign, IL (1997).
- 7) “*New Trends in Lipid and Lipoprotein Analyses*”, (Jean-Louis Sebedio, E.G. Perkins, Eds.), AOCS Press, Champaign, IL (1995).
- 8) “*Analyses of Fats, Oils, and Derivatives*”, (E.G. Perkins, Ed.) AOCS Press, Champaign, IL (1993).
- 9) “*Phospholipids: Characterization, Metabolism, and Novel Biological Applications*”, (G. Cevc, F. Paltauf, Eds.) AOCS Press, Champaign, IL (1995).
- 10) 日本油化学会編, “改定3版油脂化学便覧”, 丸善 (1990) p. 320.
- 11) 榊 啓二, 油化学, 46, 1335 (1997).
- 12) 五十嵐章紀, 田中幸子, 田中正一, 堀口恭伸, 油化学, 45, 655 (1996).
- 13) 宮下芳勝, ふんせき 253 (1993).
- 14) 相島鐵郎, “ケモメトリックス—新しい分析化学” 丸善 (1992).
- 15) 中田勇二, 林 寿一, 下田満哉, 篠島 豊, 油化学, 47, 257 (1998).
- 16) 三宅裕子, 横溝和久, 松崎成秀, 油化学, 47, 333 (1998).
- 17) M. Okazaki, T. Muramatsu, K. Makino, I. Hara, “*High Performance Liquid Chromatography of Serum Lipoproteins*”, in *Handbook of Chromatography; Analysis of Lipids* (K.D. Mukerjee, N. Weber, Eds.) CRC Press, Boca Raton, FL (1993).
- 18) 本田 進, 寺部 茂編, “キャピラリー電気泳動”, 講談社サイエンティフィク (1995).
- 19) 田中 稔, 油化学, 45, 319 (1996).
- 20) 高木 徹, 板橋 豊, 油化学, 34, 962 (1985).
- 21) T. Takagi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 41, 516 (1964).
- 22) T. Takagi, M. Kaneniwa, Y. Itabashi, R.G. Ackman, *Lipids*, 21, 558 (1986).
- 23) T. Takagi, Y. Itabashi, *Lipids*, 17, 716 (1982).
- 24) I.A. Wolff, *INFORM*, 8, 118 (1997).
- 25) 板橋 豊, 高木 徹, 油化学, 31, 574 (1982).
- 26) T. Takagi, K. Miyashita, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 64, 407 (1987).
- 27) T.A. Isbell, B.A. Plattner, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74, 1538 (1997).
- 28) S.M. Erhan, R. Kleiman, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 70, 309 (1993).
- 29) K.D. Carlson, R. Kleiman, M.O. Bagby, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71, 175 (1994).
- 30) D.A. Burg, K. Kleiman, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71, 175 (1994).
- 31) S.M. Erhan, R. Kleiman, T.A. Isbell, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 70, 461 (1993).
- 32) A. Berger, J.B. German, *Biochim. Biophys. Acta* 1085, 371 (1991).
- 33) I.A. Wolff, *Lipids*, 30, 893 (1995).
- 34) M. Sugano, I. Ikeda, K. Wakamatsu, T. Oka, *Brit. J. Nutr.* 72, 783 (1994).
- 35) 森 謙治, “フェロモンとキラリティー”, “モレキュラー・キラリティー”, 原 昭二, 古賀憲司, 首藤紘一編 化学同人, p. 169.
- 36) K. Mori, “*The Significance of Chirality: Methods for Determining Absolute Configuration and Optical Purity of Pheromones and Related Compounds*” in *Techniques of Pheromone Research*, (H.E. Hummel, T.A. Miller Ed.), Springer Verlag, New York (1989) p. 323.
- 37) 日本油化学会編, “改定3版油脂化学便覧”, 丸善 (1990) p. 432.
- 38) D.C. Taylor, J.R. Magus, R. Bhella, J. Zou, S.L. MacKenzie, E.M. Giblin, E.W. Pass, W.L. Cros-

- by, "Biosynthesis of Triacylglycerols in *Brassica napus* L. cv. *Reston* ; Target : *Trierucin*", in *Seed Oils for the Future* (S.L. MacKenzie, D.C. Taylor eds.) AOCS Press, Champaign, IL(1992) P. 77.
- 39) D.C. Taylor, S.L. MacKenzie, A.R. McCurdy, P.E. McVetty, E.M. Giblin, E.W. Pass, S.J. Stone, R. Scarth, S.R. Rimmer, M.D. Pickard, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **71**, 163 (1994).
- 40) Y. Ando, T. Takagi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **70**, 1047 (1993).
- 41) T. Takagi, Y. Ando, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **71**, 459 (1994).
- 42) T. Harper, E.G. Hammond, "Stereospecific Analysis of Soybean Triacylglycerol", 88th AOCS Meeting at Seattle, Abstract p. 17, May 1997.
- 43) "Structural Modified Food Fats : Synthesis, Biochemistry, and Use", (A.B. Christophe ed.) AOCS Press, Champaign, IL (1998).
-

日本油化学会誌本号掲載 論文要旨

〔総説〕

脂質分析の進歩とその応用

高 木 徹

名古屋文理短期大学 (〒 451-0077 名古屋市西区笹塚町 2-1)

脂質の組成を求め、分子構造を明らかにする分析法の最近の進歩を概観した。脂質抽出、固相抽出法、サイズ排除クロマトグラフィーを含む基礎的操作に関する文献が示されている。脂質エナンチオマーのキラル固定相高速液体クロマトグラフィーによる分離の開発、デルタ 5 酸の発見と利用の経過、キラル高速液体クロマトグラフィーによるトリアシルグリセロールの立体特異的分析法のトリエルシンを主成分とする高エルカ酸油を得る遺伝子組み替えバイオテクノロジーにおける利用、昆虫フェロモン脂肪酸化合物の光学純度を得るマイクロ GC 分析法の発展などが述べられる。

(連絡者：高木 徹) Vol. 47, No. 10, 000 (1998)

〔総説〕 共役二重結合を持った脂肪酸を含有する植物油中
におけるトリグリセリドの分子種について、
銀イオン存在下での HPLC による分析

Yong-Goe JOH and Seong-Jin KIM

Department of Food Science and Nutrition, Dong-A University

(840 Hadan 2-dong, Saha-gu, Pusan 604-714, Korea)

共役二重結合を持つトリエン脂肪酸と Δ^5 -に複数のメチレン基が中間に存在する共役二重結合を持つ脂肪酸を含めた各種の植物油のトリグリセリドの分子種の分析において、銀イオン存在下的高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による分析の可能性を調べた。

α -エレオステアリン酸 ($C_{18:3\ 9c,11t,13t}$) とフニン酸 (puniceic acid, $C_{18:3\ 9c,11t,13c}$) を含有する植物油中のトリグリセリド分子種はその分子種の二重結合の数と配位 (configuration) とに基づいて分けられた。メチレン基が中間に存在する共役二重結合の脂肪酸残基を持つ普通のトリグリセリドの分離パターンとは非常に異なり、1 分子のジェン酸と 2 分子の共役二重結合を持つトリエン酸で構成されている分子種 (DT_{c2} , 二重結合数 8 個) は 2 分子のジェンと 1 分子の共役二重結合を持つトリエン酸を含有する分子種 (D_2T_c , 二重結合数 7 個) より二重結合数が 1 個多いにもかかわらず、より早く溶出された。この結果は共役二重結合を持つトリエン脂肪酸と銀イオンとの間に生じる相互結合力 (interaction) が、メチレンが中間に存在する共役二重結合と銀イオンとの結合力より弱いことを示している。その理由はおそらく共役二重結合に存在する π -電子の非局在 (delocal) 化のためであろう。共役二重結合を持つトリエン脂肪酸と銀イオンとの結合力はメチレン基が中間に存在する共役二重結合を持つジェン酸とモノエン酸との中間程度であると思われる。イチョウ (*Ginkgo biloba*) 種子油のトリグリセリドの分子種も銀イオンの存在下の HPLC によってきれいに分画された。分子種の溶出順序はその構成脂肪酸の二重結合の個数と位置という要因によって決められる。分子種を構成する脂肪酸と銀イオンの結合力の強さは次の通りであった。 $C_{18:3\omega3} > C_{20:3\Delta^{5,11,14}} \sim C_{18:3\Delta^{5,9,12}} > C_{18:2\omega6} > C_{18:2\Delta^{5,9}} > C_{18:1\omega9} > C_{18:1\omega7}$

(連絡者：Yong-Goe JOH) Vol. 47, No. 10, 000 (1998)