黄こうじかびのアシル系中性脂質クラスの化学的組成

大西 正男, 藤野 安彦

(帯広畜産大学農産化学科)

昭和 53 年 6 月 2 日 受理

Chemical Composition of Acyl Neutral Lipid Classes in *Aspergillus oryzae*

Masao OHNISHI and Yasuhiko FUJINO

Department of Agricultural Chemistry, Obihiro University of
Agriculture and Veterinary Medicine, Obihiro, Hokkaido

Neutral lipids were isolated from *Aspergillus oryzae*, and chemical composition of the acyl lipid classes was analysed.

Neutral lipids consisted of hydrocarbon, sterol ester, fatty acid ester, triglyceride, free fatty acid, 4-methylsterol, 4-demethylsterol, 1,3-diglyceride, 1,2-diglyceride and three unidentified lipids; triglyceride and free fatty acid were predominant among them. The ratio of ethyl ester and methyl ester detected in fatty acid ester was approximately 58:42.

Main component fatty acids in neutral lipid, triglyceride and diglycerides were linoleic, oleic and palmitic acids in decreasing order. Sterol ester and fatty acid ester possessed a large quantity of linoleic acid. In free fatty acid a higher proportion of palmitic acid was observed than in other lipids.

As for the positional distribution of fatty acids in triglyceride, linoleic, oleic, palmitic and stearic acids were located at 1-C and 3-C of the molecule; unsaturated ones (oleic and linoleic acids) were predominant at 2-C.

Molecular species of triglyceride from monoenoic to hexaenoic type were found. Tetraenoic type (palmityldilinolein, palmityloleyllinolenin etc.) was the principal.

(Received June 2, 1978)

一般に糸状菌類の脂質含量, 脂質組成および脂肪酸組成についてはある程度調べられているが^(1,2), 黄こうじかびの脂質の特性については詳細に研究されていない。われわれは, 黄こうじかび *Aspergillus oryzae* IFO 4290 (以下 *A. oryzae* と記す) の菌叢の脂質成分を分析し, これまでにスフィンゴ脂質 (セラミドとセラブロンド) の化学的組成^(3,4) および分子種⁽⁵⁾ について報告した。今回は, *A. oryzae* の主要な脂質成分である中性脂質, ことにアシル系中性脂質の化学的組成について調べたので報告する。

この報文では次の略号を用いる。H: 炭化水素, SE: ステロールエステル, FAE: 脂肪酸エステル, TG: トリグリセリド, FFA: 遊離脂肪酸, DG: ジグリセリド, MG: モノグリセリド, MS: 4-メチルステロール, DMS: 4-デメチルステロール。

実験方法

1. 中性脂質の分離と分画 前報⁽³⁾に従い, Czapek 液体培地で培養して定常期に達した *A. oryzae* からクロロホルム-メタノール (2:1) および (1:2) で全脂質を抽出した。この一部 6.5g をクロロホルムに溶かしてカラム中のケイ酸 130g に負荷した。これをクロロホルムおよびメタノールで溶出させ, クロロホルム画分から中性脂質を分別した。収量 5g。これを Barron and Hanahan⁽⁶⁾に従いケイ酸カラムクロマトグラフィーに供して, ヘキサン, ヘキサン-ベンゼン (85:15), ヘキサン-エーテル (95:5), 同 (85:15), 同 (70:30), 同 (50:50) およびエーテルで順次溶出し, 溶出液を 100 ml ずつ分取した。

2. アシル系脂質クラスの単離 上記のカラムクロ

マトグラフィーにおいて SE および FAE は、ヘキサン-ベンゼン (85:15) およびヘキサン-エーテル (95:5) によって溶出された。これらの画分をヘキサン-エーテル (95:5) による調製用ケイ酸薄層クロマトグラフィーに供し、SE および FAE にそれぞれ分離精製した。TG の一部は、FAE とともにヘキサン-エーテル (95:5) によって溶出された。この画分を上記と同様にケイ酸薄層クロマトグラフィーに供し、TG と FAE に分離した。大部分の TG および FFA は、ヘキサン-エーテル (85:15) によって溶出された。この画分を Carroll⁽⁷⁾ に従ってフロリシルカラムクロマトグラフィーに供し、ヘキサン-エーテル (80:20) によって TG を、エーテルによって FFA をそれぞれ分離溶出した。1,3-DG, 1,2-DG, MS および DMS は、ともにヘキサン-エーテル (70:30) および (50:50) によって溶出された。これらの画分を再ケイ酸カラムクロマトグラフィーに供した後、ヘキサン-エーテル (60:40) による調製用ケイ酸薄層クロマトグラフィーを繰り返して、1,3-DG と 1,2-DG をそれぞれ単離した。

3. 赤外線吸収スペクトロメトリー 脂質 2~3mg を KBr の錠剤とし、あるいは KRs の窓板に塗布して、IR-G 型赤外線分光光度計 (日本分光工業, 東京) を用いて測定した。

4. 構成脂肪酸の分析 脂質を、メタノール性 5% 塩酸で 4 時間還流加熱し、放冷した後、ヘキサンで抽出して脂肪酸メチルエステルを調製した。脂肪酸メチルエステルは 063 型ガスクロマトグラフ (日立製作所, 東京) で分析した。カラムは 0.3×200 cm のガラス管、キャリアガスは窒素を使用した。充填剤は 10% DEGS-Chromosorb WAW を用い、カラム温度を 175°C として分析した。

5. TG の構成脂肪酸の位置分布 精製された TG 50 mg を Mattson and Volpenhein⁽⁸⁾ に従い、1M トリス-塩酸緩衝液 (pH 8.0) 0.9 ml に懸濁し、これに 22% CaCl₂ 0.1 ml, 0.1% コール酸ソーダ 0.25 ml およびパンクレアチン懸濁液 (1M トリス-塩酸緩衝液 1.0 ml に和光純薬製パンクレアチン 90 mg を使用直前に懸濁したもの) 0.1 ml を加えて、攪拌しながら 40°C で 20 分間インキュベートした。6N 塩酸 0.5 ml とメタノール 4 ml を加えて反応を止め、エーテル 5 ml で 4 回抽出した。エーテル層を水洗、脱水、濃縮した後、ヘキサン-エーテル-酢酸 (80:30:1) によるケイ酸薄層クロ

Fig. 1. Thin-layer Silicic Acid Chromatogram and Photodensitogram of *A. oryzae* Neutral Lipid. Developed with hexane-ether-acetic acid (90:10:1) and detected with 50% H₂SO₄. 1, hydrocarbon; 2, sterol ester; 3, fatty acid ester; 4, triglyceride; 5, free fatty acid; 6, unknown; 7 and 8, 4-methylsterol; 9, 4-de-methylsterol and diglyceride; 10, unknown; 11, unknown.

マトグラフィーに供して、TG の 1 位および 3 位の脂肪酸が加水分解されて生じた遊離脂肪酸と 2-MG を分離した。

6. ガスクロマトグラフィー-マススペクトロメトリー (GC-MS) RMU-6MG 型ガスクロマトグラフ-質量分析計 (日立製作所, 東京) を使用した。カラムは、0.3×100 cm あるいは 0.3×200 cm のガラス管を用いた。FAE の分析は、0.5% EGA-Chromosorb WAW あるいは Diasolid ZF を充填剤とし、カラム温度を 185°C として行なった。TG の分析は、充填剤を Diasolid ZT とし、カラム温度は 280~320°C での毎分 3°C の昇温で行なった。いずれの試料も、イオン源温度は 220°C, イオン化電圧は 20 eV の条件で質量スペクトルの測定を行なった。

実験結果

1. 全脂質の収量

定常期の *A. oryzae* IFO 4290 (乾燥重量 240 g) から全脂質 24.7 g が得られた。乾燥重量に対する全脂質の割合は 10.3% であった。ケイ酸カラムクロマトグラフィーにより分離された中性脂質と極性脂質の割合は、77:23 であった。しかし、同一条件で培養した菌叢で

も、ロットの違いにより両者の割合には多少の変動が見られた。

2. 中性脂質の組成

中性脂質のケイ酸薄層クロマトグラムを Fig. 1 に示す。11 個のスポットが認められ、このうち標準品の *R_f* との比較、ケン化後およびジアゾメタン処理後のクロマトグラムとの比較から、H (1), SE (2), FAE (3), TG (4), FFA (5), MS (7 と 8) および DMS と DG (9) がそれぞれ同定された。未同定のスポット 6, 10 および 11 はいずれも不ケン化物で、そのうち 10 と 11 は硫酸試薬に赤〜青緑色を示すことからステロール類縁物 (ジオールタイプなど) と推定された。脂質クラスのおおよその量的割合をデンストメトリーで求めたところ、TG が最も多く、次いで FFA, DMS と DG, SE, FAE などの順であった。

3. アシル中性脂質クラスの赤外線吸収スペクトル

単離精製した SE, TG, 1,3-DG, 1,2-DG, FAE および脂肪酸メチル (FFA をジアゾメタン処理して調製した標準品) の赤外線吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。いずれの脂質クラスも脂肪酸メチル (標準品) と類似したパターンを示し、エステル結合に由来する 1740 cm^{-1}

Fig. 2. Infrared Spectra of Acyl Neutral Lipid Classes in *A. oryzae*.

Table I. Composition of Fatty Acids of Acyl Neutral Lipid Classes in *A. oryzae* (%)

Fatty acid	Neutral lipid	TG	1,2-DG	1,3-DG	FAE	SE	FFA
<C _{16:0} ^a	0.7	1.0	1.2	1.2	1.1	1.4	1.2
C _{16:0}	20.7	20.0	17.7	18.0	1.9	4.4	34.4
C _{16:1} + UK ^b	1.9	0.6	0.8	0.9	3.5	1.6	1.8
C _{17:0}	0.5	0.3	0.3	0.7	0.2	0.4	0.9
C _{17:1}	0.3	0.4	0.4	0.6	0.9	0.8	0.8
C _{18:0}	5.8	7.1	6.9	6.9	0.2	1.4	6.1
C _{18:1}	25.7	28.5	27.6	32.6	32.0	14.4	17.9
C _{18:2}	43.2	41.1	41.1	35.4	59.3	70.7	35.5
C _{18:3}	0.4	0.4	0.7	1.7	0.9	0.7	0.7
Others ^c	0.2	—	—	—	—	3.0	—

^a % of the sum for C_{14:0}, C_{14:1} and C_{15:0}.

^b Unidentified peak overlapped with C_{16:1}. ^c % of the sum for the longer chain fatty acids than C₂₀.

付近 (C=O 伸縮振動) と 1170 cm^{-1} 付近 (C-O 伸縮振動) の吸収, メチル基とメチレン基の C-H 伸縮振動に由来する 2940 cm^{-1} と 2860 cm^{-1} の吸収, C-H 変角振動に由来する 1467 cm^{-1} , 1435 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} と 1355 cm^{-1} の吸収および $-(\text{CH}_2)_n-$ の骨格振動に由来する 720 cm^{-1} の吸収がそれぞれ認められた。DG では、水酸基の O-H 伸縮振動に由来する浅い吸収が 3445 cm^{-1} に

Fig. 3. Gas-liquid Chromatogram of Intact Fatty Acid Ester from *A. oryzae*. A glass column, $0.3 \times 200\text{ cm}$, was packed with Diasolid ZF. Temperature was 180°C . Peaks 5, 7, 12 and 14 corresponded to ethyl esters of C_{16:0}, C_{16:1}, C_{18:1} and C_{18:2}, respectively; other peaks did to methyl esters of C₁₄~C₁₈ acids (see text).

Fig. 4. Mass Spectra of Peak 13 and Peak 14 in Fig. 3. Fatty acid esters of peak 13 and peak 14 were analysed by GC-MS. A glass column, 0.3×200 cm, was packed with Diasolid ZF. The energy level of the ion source was 20 eV and the ionizing current 80 μ A. Peak 13 and 14 were methyl linoleate and ethyl linoleate, respectively (see text).

見出された。また SE では、ステロール脂質に特徴的な 1380 cm^{-1} の強い吸収のほか、末端メチレン基の存在を示す 1640 cm^{-1} と 890 cm^{-1} の顕著な吸収が認められた。

4. 構成脂肪酸の組成

アシル中性脂質クラスの構成脂肪酸の組成を Table I に示す。TG の構成脂肪酸は中性脂質画分のそれを反映しており、リノール酸が最も多く、次いでオレイン酸とパルミチン酸が多く、この三者で全体の 90% 以上を占めていた。DG の脂肪酸パターンは、どちらも TG のそれと類似していた。FAE では、リノール酸が約 60% を占め、パルミチン酸がほとんど含まれていなかった。SE でも、リノール酸が 70% を占めていた。FFA では、リノール酸とオレイン酸の量が他の脂質と比べてわずかに少なく、相対的にパルミチン酸の割合が高かった。

5. FAE の化学的組成

単離した FAE そのもののガスクロマトグラムを Fig. 3 に示す。全部で 15 のピークが認められた。そのうちの大部分のピークは C_{14} , C_{15} , C_{16} , C_{17} および C_{18} の脂肪酸のメチルエステルに相当したが、4つのピーク（ピーク 5, 7, 12 と 14）は相当しなかった。Fig. 3 のピーク 13 と 14 の質量スペクトルを Fig. 4 に示す。ピーク

13 の質量スペクトルでは、 m/e 294 (M^+), 263 ($M-31$), 262 ($M-32$) および 220 ($M-74$) のイオンの他に、炭化水素鎖に由来する $C_4 \sim C_{12}$ 断片のフラグメントイオンが強く認められ、標準のリノール酸メチルのそれと一致した。ピーク 14 の質量スペクトルでは分子イオン m/e 380 の他に、エチルエステルに特徴的な m/e 263 ($M-45$), 262 ($M-46$) および 220 ($M-88$) のイオン⁽⁹⁾が認められ、また炭化水素鎖に由来するイオンのフラグメントパターンはリノール

酸メチルの炭化水素鎖に由来するそれと同様であった。これらの成績は、ピーク 14 がリノール酸エチルであることを示す。Fig. 3 のピーク 5, 7 および 12 についても同じように質量スペクトルの解析を行なったところ、 $C_{16:0}$, $C_{16:1}$ および $C_{18:1}$ のエチルエステルであることが確認された。

Table II にガスクロマトグラム (Fig. 3) から算出した FAE の化学的組成を示す。エチルエステルとメチル

Table II. Composition of Fatty Acid Esters in *A. oryzae* (%)

Component fatty acid	Ethyl ester (Peak No. ^b)	Methyl ester (Peak No. ^b)
$C_{14:0}$	—	0.1 (1)
UK ^a	—	0.2 (2)
$C_{15:0}$	—	0.2 (3)
$C_{16:0}$	0.1 (5)	1.5 (4)
$C_{16:1} + UK^a$	1.6 (7)	1.6 (6)
$C_{17:0}$	—	0.4 (8)
$C_{17:1}$	—	0.4 (9)
$C_{18:0}$	—	1.0 (10)
$C_{18:1}$	16.6 (12)	16.2 (11)
$C_{18:2}$	39.4 (14)	21.2 (13)
$C_{18:3}$	—	0.4 (15)
Sum	57.7	42.3

^a Unidentified fatty acid in gas-liquid chromatogram. ^b See the chromatogram in Fig. 3.

エステル割合は、57.7 : 42.3 で、いずれの場合も主な構成脂肪酸はリノール酸とオレイン酸であった。

6. TG の脂肪酸の位置分布

TG にリパーゼを作用させて得られた生成物 (2-MG と FFA) の構成脂肪酸の分布から求めた TG のグリセロール基の 1, 3 位および 2 位の脂肪酸組成を Table III に示す。1, 3 位ではリノール酸、オレイン酸の他に飽和酸 (パルミチン酸とステアリン酸) の含量もかなり高

かったが、2 位はほとんど不飽和酸 (オレイン酸とリノール酸) で占められていた。

7. TG の分子種の型

TG の GC-MS によるガスクロマトグラムを Fig. 5 に示す。4 つの主なピークが検出された。そのうち主なピークは脂肪酸残基の総炭素数が C_{50} , C_{52} および C_{54}

Fig. 5. Gas-liquid Chromatogram by GC-MS of Triglyceride from *A. oryzae*. Intact triglyceride was analysed by GC-MS. A glass column, 0.3 $\times$ 100 cm, was packed with Diasolid ZT. Temperature was programed from 280°C to 320°C at 3°C/min. Other conditions were the same as described in Fig. 4.

Table III. Distribution of Fatty Acids in Triglyceride of *A. oryzae* (%)

Fatty acid	C-1,3	C-2
$C_{14:0}$	0.5	—
$C_{14:1}$	<0.1	—
UK ^a	0.5	—
$C_{15:0}$	0.3	—
$C_{16:0}$	28.0	0.8
$C_{16:1}$	1.1	0.5
UK ^a	0.9	—
$C_{17:0}$	0.7	0.2
$C_{17:1}$	0.7	0.2
$C_{18:0}$	11.8	0.3
$C_{18:1}$	18.4	49.6
$C_{18:2}$	35.7	48.1
$C_{18:3}$	1.4	0.3

^a Unidentified fatty acid in gas-liquid chromatogram.

Table IV. Mass Spectrometric Data on *A. oryzae* Triglyceride

Carbon number of triglyceride ^a	Component fatty acid			Molecule			
	[RCO ⁺]		Species	M		Δ^b	Possible species types ^c
	m/e	% ^d		m/e	% ^d		
C_{50}	237	3.3	16 : 1	830	0.9	2	PLP
	239	49.5	16 : 0	832	0.5	1	POP
	261	6.0	18 : 3				
	263	100.0	18 : 2				
	265	55.2	18 : 1				
	267	1.1	18 : 0				
C_{52}	237	2.4	16 : 1	852	0.8	5	PLLn
	239	19.0	16 : 0	854	3.6	4	PLL, POLn
	261	23.5	18 : 3	856	2.3	3	POL, PLO
	263	100.0	18 : 2	858	0.9	2	POO
	265	37.7	18 : 1				
	267	6.0	18 : 0				
C_{54}	261	34.7	18 : 3	878	4.5	6	LLL, OLLn, LOLn
	263	100.0	18 : 2	880	5.9	5	OLL, LOL
	265	31.8	18 : 1	882	4.3	4	OOL, OLO
	267	6.8	18 : 0	884	2.2	3	OOO

^a See chromatogram in Fig. 5. ^b Number of double bond. ^c Expressed as combination of component fatty acids. Positional isomerism between C-1 and C-3 is not regarded. P=palmitic acid, O=oleic acid, L=linoleic acid and Ln=linolenic acid. ^d Relative intensity against the basic peak.

のものであった。これらのピークの先端で質量スペクトルを測定した成績を Table IV にまとめた。C₃₀ の TG では、分子イオンとして m/e 830 と 832 のイオンが認められることから、二重結合が2個のジェン型と1個のモノエン型の存在が確認された。そのうち M⁺ のイオン強度から考えると、ジェン型が主要な型と推定された。また構成脂肪酸の種類を示すフラグメントイオン RCO⁺ の m/e ⁽¹⁰⁾、イオン強度および構成脂肪酸の分析から、ジェン型の脂肪酸の組合せは PLP、モノエン型のそれは POP と考えられた。C₃₂ のピークではジェン型からペンタエン型までの、C₃₄ のピークではトリエン型からヘキサエン型までの、それぞれの分子種の型が見出された (Table IV)。それらのうち、RCO⁺ と M⁺ のイオン強度から考えると、主なものは C₃₂ ではテトラエン型、C₃₄ ではペンタエン型であると推定された。脂肪酸の組合せは、前者では PLL と POLn、後者では OLL であると考えられた。また、ガスクロマトグラムにおける各ピークの相対割合と M⁺ のイオン強度から各分子種の型のおおよその含量を求めたところ、テトラエン型の分子種が最も多く、全 TG の約 25% を占めていた。

考 察

本研究において *A. oryzae* IFO 4290 の中性脂質として H, SE, FAE, TG, FFA, MS, DMS, 1,3-DG, 1,2-DG および未同定の3成分が認められた。このうち主成分は TG (中性脂質の 37%) と FFA (中性脂質の 16%) で、他のカビ類と比較して TG の割合が半分以下で、FFA 含量が高かった。これは菌体の自己消化あるいは脂質の抽出過程でリパーゼが作用したことによるものと考えられるが、FFA の組成が TG の脂肪酸組成と異なることから、その可能性は少ない。また多くのカビ類で検出される MG は今回、確認できなかったが、これは、DMS よりも極性の高いステロール (おそらく cerevissterol などのジオキシステロール)⁽²⁾ が MG と同じ Rf のところに存在していたことによるものと思われる。FAE は最初、*Rhizopus arrhizus*^(11,12) で見出され、その後 *Lactobacillus heterohiochii*⁽⁹⁾, *Aspergillus niger*⁽¹³⁾, *Aspergillus luchuensis*⁽¹³⁾ および *Pythium irregulare*⁽¹⁴⁾ でも検出されている。詳細に分析されている *Lactobacillus heterohiochii* の場合、それはすべてエチルエステルであったが、*Rhizopus arrhizus* では *A. oryzae* と同様にエチルエステルとメチルエステルが

含まれていた。また *Aspergillus fumigatus*⁽¹⁵⁾ で検出されているポリプレニルアルコールの脂肪酸エステルは、*A. oryzae* では認められなかった。

A. oryzae の中性脂質の主要な構成脂肪酸は、他のカビ類と同様に⁽¹⁾ リノール酸、オレイン酸およびパルミチン酸で、植物油脂のそれと類似していた。とくにリノール酸はいずれの脂質クラスでも最も含量が高かった。一般に、脂質を蓄積する酵母、カビ類ではリノール酸含量は低いが、脂質含量が比較的低いカビ類 (10% 程度) ではリノール酸が全体の 40% を超えるといわれている⁽¹³⁾。*A. oryzae* では TG と DG の構成脂肪酸は、互いに類似していたが、FAE および SE のそれとは異なっていた。このことは、合成段階でアシルトランスフェラーゼの特異性が異なることを示すものと思われる。また、1,3-DG と 1,2-DG の脂肪酸組成がほぼ等しいのは、TG の 1, 3 位と 2 位の脂肪酸分布が異なることから考えると、ケイ酸カラムクロマトグラフィーでの分画中に異性化が起ったことによるものと思われる。これまでカビ類の中性脂質の構成脂肪酸を系統的に分析した報告は少ないが、*Pythium irregulare* (脂質含量 41.5%)⁽¹⁴⁾ では TG, DG および MG の構成脂肪酸はそれぞれ異なっていた。また SE の構成脂肪酸が不飽和酸を多く含み、グリセリド類と異なることは *Aspergillus fumigatus*⁽¹⁵⁾ および *Phycomyces blakesleeianus*⁽¹⁶⁾ でも知られている。とくに前者の構成脂肪酸の組成は、*A. oryzae* のそれと類似してリノール酸を 70% 以上含んでいた。

A. oryzae では FAE として4種類のエチルエステルが認められ、そのうち主な脂肪酸はリノール酸とオレイン酸であった。*Rhizopus arrhizus* では C_{18:1}, C_{18:0} および C_{16:0} のエチルエステルが検出され、この3者で全脂肪酸エステルの約 25% を占めていた⁽¹²⁾。いずれのカビ類においても FAE の脂肪酸組成は、グリセリド類および FFA のそれとは異なっている^(11,14)。

A. oryzae の TG の脂肪酸分布は植物油脂の一般的な傾向を示し、2位は大部分がリノール酸とオレイン酸で占められ、1, 3 位は飽和酸 (パルミチン酸とステアリン酸) の含量も高かった。また、TG の主要な分子種の型はテトラエン型で、このものの脂肪酸の組合せは PLL, POLn および OOL と推定されたが、詳細な分子種の構造と含量は明らかにするには至らなかった。今後、あらかじめ TG を不飽和の程度で分画したのち、GC-MS で分析する必要がある。

なお、微生物の脂質の含量や化学的組成は、培養条件、生育時期などによりかなり変動することが知られているから⁽¹⁾、今後、*A. oryzae* についても脂質クラスの量的な変化や質的な変動については、さらに検討する必要がある。

要 約

Czapeak 培地で培養した定常期の *Aspergillus oryzae* IFO 4290 の菌叢から中性脂質を分離し、とくにアシル脂質の化学的組成を分析して、以下の結果を得た。

1. *A. oryzae* の全脂質含量は 10.3% で、そのうち 77% が中性脂質であった。中性脂質として炭化水素、ステロールエステル、脂肪酸エステル、トリグリセリド、遊離脂肪酸、4-メチルステロール、4-デメチルステロール、1,3-ジグリセリド、1,2-ジグリセリドおよび未同定の 3 成分が認められた。そのうち主なものは、トリグリセリド (37%) と遊離脂肪酸 (16%) であった。

2. 中性脂質画分、トリグリセリドおよびジグリセリドの構成脂肪酸は、いずれもリノール酸が最も多く、次いでオレイン酸、パルミチン酸の順であった。ステロールエステルと脂肪酸エステルではリノール酸が多く含まれ、遊離脂肪酸ではパルミチン酸の含量が他の脂質と比べて高かった。

3. 脂肪酸エステルではエチルエステルとメチルエステルが、約 58:42 の割合で認められた。主な構成脂肪酸は、両エステルともにリノール酸とオレイン酸であった。

4. トリグリセリドの脂肪酸分布は 1, 3 位ではリノール酸、オレイン酸のほかにパルミチン酸とステアリン酸の含量が高かった。2 位はほとんど不飽和酸 (オレ

ン酸とリノール酸) で占められていた。

5. トリグリセリドの分子種として、モノエン型からヘキサエン型までが見出された。そのうち多いものはテトラエン型 (PLL, POLn など) であった。

- (1) P. J. Brennan, P. F. S. Griffin, D. M. Lösel and D. Tyrrell: "Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids," Vol. XIV, ed. by R. T. Holman, Pergamon Press Inc., New York, N. Y., 1974, p. 51.
- (2) J. D. Weete: *Phytochemistry*, **12**, 1843 (1973).
- (3) 大西正男, 藤野安彦: 農化, **49**, 205 (1975).
- (4) Y. Fujino and M. Ohnishi: *Biochim. Biophys. Acta*, **468**, 161 (1977).
- (5) M. Ohnishi and Y. Fujino: *Agric. Biol. Chem.*, **40**, 1419 (1976).
- (6) E. J. Barron and D. J. Hanahan: *J. Biol. Chem.*, **231**, 493 (1958).
- (7) K. K. Carroll: *J. Lipid Res.*, **2**, 135 (1961).
- (8) F. H. Mattson and R. A. Volpenhein: *ibid.*, **2**, 58 (1961).
- (9) K. Uchida: *Biochim. Biophys. Acta*, **369**, 146 (1974).
- (10) M. Barber, T. O. Merren and W. Kelley: *Tetrahedron Lett.*, **1063**, (1964).
- (11) J. L. Laseter and J. D. Weete: *J. Bacteriol.*, **103**, 536 (1970).
- (12) J. L. Laseter and J. D. Weete: *Science*, **172**, 864 (1971).
- (13) I. S. Bhatia, R. K. Raheja and D. S. Chahal: *J. Sci. Food Agric.*, **23**, 1197 (1972).
- (14) I. S. Bhatia, R. K. Raheja and P. S. Sukhija: *ibid.*, **24**, 779 (1973).
- (15) K. J. Stone and F. W. Hemming: *Biochem. J.*, **109**, 877 (1968).
- (16) E. I. Mercer and K. Bartlett: *Phytochemistry*, **13**, 1099 (1974).