

農畜産物のトリアシルグリセロールの分子種特性に関する研究

大西正男

農産化学科食品化学研究室

1. 目的

トリアシルグリセロール (TG) は、油脂あるいは脂肪と呼ばれる食品栄養的に極めて重要な脂質成分である。これまでに植物性および動物性 TG の化学的性質、物理的恒数および脂肪酸組成についてはかなりのデータが蓄積されている。しかし、天然の TG は、一般に数種の脂肪酸から構成されているためにグリセロールの 1-, 2- および 3 位に結合する脂肪酸の組合せによって多数の分子種が存在することになる。したがって、油脂 (脂肪) の化学的特性を分子レベルで捉えるためには、それを構成する各分子種の種類と量比を明らかにする必要がある。

本研究は、道内の農畜産物の栄養および加工特性の把握ならびに有効利用を図る上での基礎的資料を提供する目的で、豆類、トウモロコシ、米糠、牛乳などに含まれる TG の分子種組成を調べたものである。

2. 方法

1) 実験材料

植物 TG の分析には、油糧種子としてトウモロコシ、コメ (糠部)、ヒマワリ、ブドウおよびダイズならびに非油糧種子としてアズキを用いた。また、本学付属農場で飼育されている複数種のホルスタイン種乳牛から搾乳された無調整乳についても分析試料とした。

2) TG の分離精製

植物種子については、粉碎してから脂質分解酵素を失活させるために 5~10 分間蒸煮した後、常法によりクロロホルム-メタノール混液および水飽和ブタノールで抽出して全脂質を得た。また、牛乳については凍結乾燥してからクロロホルム-メタノール混液で抽出した。次いで、全脂質からケイ酸カラムクロマトグラフィーにより中性脂質画分を分別した後、これを再度、ヘキサン-エーテル系によるケイ酸カラムクロマトグラフィーに供して TG を分離精製した。

3) TG 画分画の分画

牛乳 TG については、構成脂肪酸の鎖長によってケイ酸カラムクロマトグラフィーで 2 つの画分に分離した。また不飽和度の程度による TG の分画は、調製用ケイ酸-硝酸銀薄層クロマトグラフィー (TLC) で行った。各画分画の相対割合は、トリミリスチンを内部標準とするガスクロマトグラフィー (GC) 分析 (Diasolid ZT, 315°C あるいは 200~320°C, 2°C/min) によって求めた。

TG の高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による分離・分画には、ERC-ODS 2222 (8×250 mm) のカラムを使用し、溶離液としてアセトン-アセトニトリル (64:36 あるいは 45:55) を用いた。ピークの検出は示差屈折計で行った。また、分取した各ピークの相対割合は内部標準 (ヘプタ

デカン酸)を加えた後、メタノリシスして構成脂肪酸量をGC (5% DEGS, 180°C)で定量して算出した。短鎖脂肪酸を含有する牛乳TGについてはブタノリシスを行い、昇温でGC分析 (5% DEGS, 50~180°C, 2°C/min)に供した。

4) TG分子種の解析

逆相HPLC分析ならびに各亜画分の脂肪酸残基の総炭素数分布と構成脂肪酸の組成をGCで調べてTGの分子種組成を決定した。

3. 結果および考察

1) 植物種子中のTGの分子種特性

植物種子から分離したTGを逆相HPLCに供すると、少なくとも16種のピークが検出された。図1にHPLCで分離された主要分子種群の相対割合を示す。アズキを除く油糧種子中のTGの代表

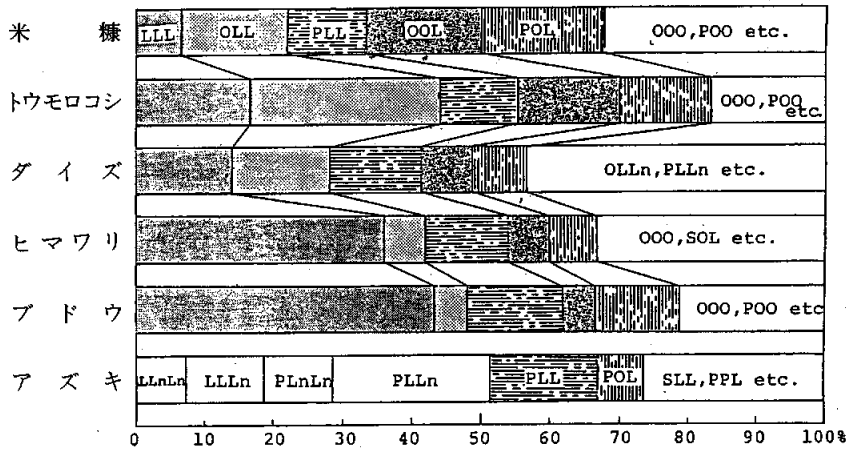


図1. 植物種子中のTGの主要分子種

的分子種は共通してトリリノレン (LLL), オレオイルジリノレン (OLL), パルミトイルジリノレン (PLL), ジオレイルリノレン (OOL) およびパルミトイルオレオイルリノレン (POL) で、これらの分子種が全体の60~85%を占めていた。しかし、主要タイプの組成比は植物によって異なっていた。すなわち、ダイズTGではLLLが24%, PLLが16%, OLLが15%であったが、ブドウとヒマワリTGではLLLとPLLの割合は、それぞれ44%と36%および14%と12%であった。またトウモロコシTGではOLLが25%と最も多く、次いでLLL (16%), PLL (11%)の順であった。米糠TGではOOL, OLLおよびトリオレイン(OOO)の割合は、それぞれ17%, 16%および11%であった。一方、非油糧種子のアズキではリノレン酸含有のTG種の割合が高く、主なものはパルミトイルリノレイルリノレニン (PLLn, 21%), PLL (15%) およびジリノレイルリノレニン (LLLn, 14%) であった。

品種間によるTG分子種の異同を調べるために、ダイズ, 米糠, ブドウおよびアズキの3~5品種について同様に分析したが、どの植物においても分子種群の組成比には品種による大きな違いは見られなかった。

従来、TGの分子種組成を実験的に解明するために硝酸銀-ケイ酸 TLC と GC を併用する方法が用いられていた。TG は硝酸銀-ケイ酸 TLC プレート上でアシル基の不飽和度と総炭素数の差によって分離されるが、実際には隣接する亜画分を相互に混入しないで分離することはむずかしい。本研究において逆相 HPLC を利用することにより簡便に TG の分子種組成が決定できることが証明された。

2) 牛乳 TG の分子種組成

乳脂肪を構成する脂肪酸としては、炭素数 2 から 28 までの 200 種以上が知られている。鎖長ならびに二重結合数によって分画された 8 亜画分の逆相 HPLC 分析と GC 分析から求めた牛乳 TG の

表 1. 牛乳 TG の主要分子種の組成

○飽和型		○モノエン型	
16:0-16:0-4:0	(2.9%)	18:1-16:0-14:0	(3.2%)
16:0-14:0-10:0	(2.3%)	18:1-16:0-16:0	(2.7%)
16:0-14:0-4:0	(2.3%)	18:1-16:0-4:0	(2.3%)
16:0-16:0-14:0	(1.7%)	18:1-18:0-16:0	(1.6%)
16:0-16:0-10:0	(1.7%)	18:1-14:0-4:0	(1.6%)
18:0-16:0-6:0	(1.7%)	18:1-16:0-12:0	(1.4%)
16:0-14:0-14:0	(1.4%)	18:1-18:0-14:0	(1.3%)
18:0-16:0-4:0	(1.4%)	18:1-16:0-6:0	(1.1%)
16:0-16:0-6:0	(1.4%)	18:1-14:0-14:0	(1.0%)
16:0-14:0-6:0	(1.4%)		
18:0-16:0-14:0	(1.3%)	○ジエン型	
16:0-16:0-8:0	(1.3%)	18:1-18:1-16:0	(2.0%)
16:0-16:0-12:0	(1.2%)		
16:0-14:0-12:0	(1.2%)		

主要分子種の組成を表 1 に示す。全体の 1% 以上を占める分子種としては 24 種が見い出され、それらを合わせると全体の 54% であった。代表的な分子種は、いずれも牛乳 TG の主要な脂肪酸であるミリスチン酸 (14:0)、パルミチン酸 (16:0) およびオレイン酸 (18:1) のうち 2 つ以上を有するタイプであった。また、酪酸 (4:0) やカプロン酸 (6:0) は 16:0-16:0-、16:0-14:0-などの長鎖脂肪酸を持つ TG に特異的に結合しており、これが乳脂肪の融点を下げると推測される。

なお、TG 組成の泌乳中の経時的変化や各種の畜乳 (羊、山羊、馬など) の TG 特性についても同じ手法で検討したところ、クロマトグラムのパターン比較から分子種レベルでの情報がかなり得られることが判明した。