



脂質化學

第1-2卷

科學院

2

章

LIBRARY OF LIBRARY

脂質化学

編集

東京大学教授・農学博士

舟橋三郎

東京都立大学助教授・理学博士

毛利駿

千葉大学助教授・理学博士

原一郎

お茶の水女子大学助教授

福場博保

日本大学教授・工学博士

松本太郎

①



共立出版株式会社

第 1 卷

執 筆 者

(執筆順)

千葉大学助教授・理学博士
東京大学医学部講師
原 一 郎

名古屋大学教授・工学博士
石 井 義 郎

西京大学教授・農学博士
野 田 万 次 郎

東海区水産研究所・農学博士
東 秀 雄

日本大学教授・工学博士
松 本 太 郎

塩野義製薬株式会社・薬学博士
早 川 昌 平

東京大学農学部・農芸化学教室
原 島 圭 二

大阪大学教授・薬学博士
川 崎 近 太 郎

東京大学助教授・医学博士
山 川 民 夫

東京大学理学部・生物化学教室
草 間 慶 一

お茶の水女子大学教授・理学博士
立 花 太 郎

AUTHORS

Vol. 1

(in writing order)

Ichiro Hara	<i>Faculty of Liberal Arts, Chiba University</i>
Yoshio Ishii	<i>Faculty of Engineering, Nagoya University</i>
Manjiro Noda	<i>Faculty of Agriculture, Saikyo University</i>
Hideo Higashi	<i>Tokai Regional Fisheries Research Laboratory</i>
Taro Matsumoto	<i>Faculty of Science and Engineering, Nihon University</i>
Shohei Hayakawa	<i>Shionogi Research Laboratory, Shionogi & Co., Ltd.</i>
Keiji Harashima	<i>Faculty of Agriculture, University of Tokyo</i>
Chikataro Kawasaki	<i>Faculty of Pharmacy, Osaka University</i>
Tamio Yamakawa	<i>The Institute for Infection Diseases, University of Tokyo</i>
Keiichi Kusama	<i>Faculty of Science, University of Tokyo</i>
Taro Tachibana	<i>Faculty of Science, Ochanomizu University</i>

序 文

脂質の化学、ことにその生化学はこの 10 年足らずの間に見違えるほど成長した。

すでに今世紀初めに、動物組織における脂肪酸の酸化機構として提唱された β -酸化説は、半世紀を経た後、いわゆる活性酢酸の構造・性質が明らかにされたのに引き続き、1953 年を山とした一連の研究により“脂肪酸サイクル”というみごとな代謝図式として完成された。それによって動物体での糖・脂肪の相互転換、ケトン体の生成機構をも含めて、カロリー源としての中性脂肪—脂肪酸酸化機構は原理的に解決されたといえる。

またステロイドについては、有機化学者が築いた基礎の上に堅実な歩みを続け、活性酢酸を素材とする生合成機構の証明は、これまた生化学の最近の大きな収獲であった。

一方、複合脂質関係ではレシチンその他のリン脂質の化学的合成は、任意の構成脂肪酸をもった純標品の調整を可能ならしめた。従来、複合脂質の研究は、その分離精製の困難によって阻まれていたが、向流抽出、クロマトグラフィーの導入によって途が開け、最近ようやく活発な動きをみせている。ホスホグリセリド、ホスホスフィンゴシド生合成へのレシチン・リン酸の関与、チトクローム系の電子転移における脂質の機能の示唆などがそれである。リポタンパク質、リポ多糖類の研究はようやく緒についたばかりであるが、これらは脂質の生体内での存在形態として脂質の機能と無関係ではあり得ないはずであり、酵素が機能タンパク質といわれるように、この 1 群は機能脂質とよぶことができよう。梅毒血清反応、動脈硬化、脱髄現象など、臨床あるいは病理学の問題も、この機能脂質につながる現象と考えられる。

以上の脂質研究の現状から、この“脂質化学”刊行の話が持ち上がった。すでに脂質をひろく扱ったものとして、Deuel, Wittcoff, Lovern らの大小のすぐれた成書があるが、これらに対応した内容をもつ邦書が見当らない。たまたま、私どもの声が共立出版の企画としてとり上げられ、各執筆者の御協力を得てでき上がったのが本書である。

内容は物質論と生体反応論とより成り、当初1冊にまとめるはずであったが、ページ数が予定より大分増したため、止むを得ず2冊に分けた。

上巻の物質論は脂質の有機化学、物理化学を内容とし、主として性質・構造・合成・存在状態の記述であるが、脂溶性ビタミンの項には便宜上生理作用をもまとめた。

下巻の生体反応論は脂質に関する酵素・代謝・栄養を一般的にとり扱って後、特殊項目として抗酸性菌の脂質、血清反応・病的状態・脱髓現象・発生と脂質、微生物による脂質の合成、ビタミン及び脂質の組織化学をかかげた。したがって本書は広い意味の生化学に従事する人のための脂質化学であるが、同時に化学・物理学・生物学・医学・農学・薬学・工学など、あらゆる分野の人々に役立つことを願って止まない。

編集に当っては、用語は文部省の化学用語に準じてできるだけ邦語を用いたため、専門分野の読者には、かえって読みにくく不便をおかけすることになった。用語については私どもだけでは処理し切れない問題があり、本書が正しい用語統一の契機となれば幸いである。

私どもの願いを容れ多忙な研究の余暇をさいて御執筆下さった各位、並びに編集の事務的、技術的の面で御尽力いただいた共立出版編集部諸氏に深く感謝の意を表す。

昭和33年7月

編 集 委 員

第 1 卷 目 次

第 1 章 総 論

1. 脂質の定義	(原 一 郎)...	1
2. 脂質の名称		1
3. 脂質の分類		2

第 2 章 物 質 論

§ 2.1 単純脂質及び誘導脂質		5
1. 脂 肪 酸	(石 井 義 郎)...	5
A. 脂肪酸各論		5
B. 天然グリセリドの脂肪酸組成		10
C. 脂肪酸の化学的性質		12
D. 油脂の自動酸化		14
2. 油脂の分析試験法		25
A. 物理試験法		25
B. 化学試験法		27
C. 一般試験法		33
文 献		35
3. クロマトグラフィー	(野 田 万 次 郎)...	37
A. カラムクロマトグラフィー		37
B. ペーパークロマトグラフィー		41
C. 向流分配法とろ紙電気泳動法		45
文 献		45
4. 高級アルコール及び炭化水素	(東 秀 雄)...	52
A. アルコール		52
B. 炭化水素		58
文 献		66

5. ステリン	(松 本 太 郎)	67
A. 概 論		67
B. 各 論		87
文 献		132
6. 胆 汁 酸	(早 川 昌 平)	143
A. まえがき		143
B. 種類と動物界における分布		144
C. 命 名 法		148
D. 胆汁よりの採取及び分離定量		150
E. 胆汁酸の化学的性質とその誘導体の部分合成法		156
F. 天然胆汁酸及び胆汁アルコールの化学構造		167
G. 生成機構と代謝		178
文 献		188
7. ビタミン		198
A. ビタミンA	(原 島 圭 二)	198
B. ビタミンD	(川 崎 近 太 郎)	240
C. ビタミンE		251
D. ビタミンK		261
文 献		269

§ 2.2 複合脂質

1. リン脂質	(原 一 郎)	282
A. リン脂質の定義と分類		282
B. リン脂質各論 (その1) Glycerophospholipid		282
C. リン脂質各論 (その2) Sphingomyelin		296
D. リン脂質各論 (その3) Inositol phospholipid		298
E. ホスホグリセリドの合成		301
F. リン脂質の加水分解と重合		308
G. リン脂質の分析		311
H. リン脂質の生体内分布状態		325
文 献		328
2. 糖 脂 質	(山 川 民 夫)	334
A. 糖脂質概説		334
B. Cerebroside		337

C. セレブロン硫酸 Cerebrone sulfuric ester (CSE).....	342
D. Mucolipid	343
E. 糖脂質の加水分解産物.....	354
文 献.....	360
3. リポタンパク質及びリポ多糖類	(草 間 慶 一) 364
A. リポタンパク質総論.....	364
B. 血漿中のリポタンパク質.....	366
C. 卵黄及び分泌液中のリポタンパク質.....	371
D. 組織中のリポタンパク質.....	372
E. 植物のリポタンパク質.....	376
F. リポ多糖類.....	377
文 献.....	380
§ 2.3 脂質の存在状態.....	(立 花 太 郎) 389
1. 脂質に特有な分子集合	389
2. 脂質分子の固体状態における配列	389
A. 長鎖化合物の集合形態.....	389
B. 多形体.....	390
C. 複合脂質のX線回折的知見.....	391
3. 表面膜.....	393
A. 脂質の単分子膜.....	393
B. 単分子膜状態における脂質の化学反応.....	395
C. 脂質の微量分析.....	397
4. ミセル.....	397
A. ミセルの形成.....	397
B. 可溶化.....	398
5. エマルジョン	399
A. エマルジョンの二つの型.....	399
B. 乳化剤.....	399
C. エマルジョンと生化学.....	400
D. ミエリン形.....	400
6. むすび.....	401
文 献.....	401
索引.....	403

第 1 章 総 論

1. 脂質の定義

脂質はことばどおりに解釈すれば“あぶら”状物質というわけであるが、このことばの表わす物質は数が多く、しかも複雑であって、その定義はなかなかむずかしい。現在最も広く用いられている定義は Bloor が 1925 年に提案したもので、Wittkoff あるいは Deuel もこれを採用し、一般妥当的な解釈としている。

脂質とは、1) 水あるいは塩類水溶液に溶けないで、いわゆる脂肪溶剤 (Fat solvent) に可溶の天然物質である 2) 実際上はほとんどが脂肪酸のエステルになっている 3) 生物体に利用されると定義される。しかし、それらの各項を調べてみると、どれも完全なものではなく、ある程度の補足が必要である。まず 1) 項の水に溶けないことはよいが、非常によく分散するものもあり、リゾケファリンのように熱水にはなんとか溶けるようなものもある。しかし、タンパク質や多糖類では、少なくとも分子量の小さいものではよく水に溶けるので、この点は大きな違いといえよう。また脂肪溶剤に溶けるといっても、すべてに溶けるとはいえない。たとえばリン脂質はアセトンに溶けず、更に Sphingomyelin のようにエーテルにも溶けないという場合もある。その結果、脂肪溶剤の一部あるいは全部に溶けるというふうに幅を持たせる必要がある。次に 2) 項の構造上の特徴について、ほとんどすべての脂質 (誘導脂質を除く) がグリセリン、高級アルコールあるいは環状アルコールの脂肪酸エステルで、脂質の定義のうちで最も本質をついたものといえる。しかし、Sphingomyelin のように少数のものは酸アミドの形になっているので、Lovern は、エステルの代りに脂肪酸の誘導体に訂正している。また脂肪酸に限定すると、Acetal phospholipid のように脂肪アルデヒドがアセタールになったものもあり、更に主成分ではなくても酒石酸を有するものや、Ganglioside ではニウラミン酸が含まれているように、統一するのはむずかしくなってくる。最後に 3) 項は鉱油 (Mineral oil) と区別するためのものであるが、ある種の細菌は鉱油中でも生存するから厳密な意味では適格とはいえない。このように Bloor-Deuel の定義もいくらか具合の悪い点はあるが、大体において正しい方向を示しているといえる。

2. 脂質の名称

脂質は Lipid あるいは Lipide に該当することばであって、ギリシャ語の *Lipos* に由来する。しかし“e”を付けるか取るかは人によりまちまちである。たとえば Wittkoff や Eckey は“e”を付けて用いているが、これは International Congress for Pure & Applied Chemistry のとりきめと、Spelling & Pronunciation Committee of American Chemical Society (1934) の推奨

によるといわれる。しかし, Deuel, Lovern また Ann. Rev. of Biochem. にみられる Brown, Folch-Pi & Sperry, Hilditch の論文には, みな “e” が付いていない。また 1955 年の脂質の国際会議の集録も Lipid になっているから, 最近は “e” を取るのが一般のようである。

同じような意味に用いられることばに Lipoid と Lipin がある。ともに Lipid から出発したことばであるが, まず Lipoid は Lipid とほとんど同じに用いる人もあるが, Rewald はステリン以外の脂質に用いることを主唱しており, Maclean は組織のエーテル可溶性成分と定義している。また, Lipoid を複合脂質に限定した使い方もある。しかし, Wittkoff は Lipoid という字を用いることは混乱を招くばかりであるとしてはっきりと排撃している。次に Lipin であるが, Lipin を最初に用いた Maclean は複合脂質の意味であり, Pangborn が Cardiolipin を命名したときもリン脂質の意味であるが, Thannhauser はこれを拡張して Lipid と同格に用いている。またリン脂質と同じ意味で Phospholipin (フランス) という使い方もあってまぎらわしい。わが国においては脂質を Lipid とし, 複合脂質, リン脂質というようにはっきり用いるほうが無難であろう。

3. 脂質の分類

いろいろの分類法のうちで Bloor の提案を更に整理した Deuel の方式をあげると次のようになる。

I. 単純脂質 (Simple lipid)

脂肪酸と各種アルコールとのエステル

- (1) 中性脂肪 (Neutral fat) : 油脂 (Oil & Fat) とともにグリセリドともいい, 脂肪酸とグリセリンとのエステル
- (2) ロウ (Wax) : 脂肪酸とグリセリン以外のアルコールとのエステルで, 一般に融点が高く加水分解されにくい
 - a) 真正ロウ (True wax) : 高級脂肪アルコールと高級脂肪酸とのエステル
 - b) コレステリンエステル : コレステリンと脂肪酸とのエステル
 - c) ビタミンAエステル : カロチノールのモノ及びジエステルを含む
 - d) ビタミンDエステル

II. 複合脂質 (Compound or Conjugated lipid)

アルコールと脂肪酸のエステルで, 更にリン酸あるいは含窒素原子団を含む

- (1) リン脂質 (Phospholipid, Phosphatide) : リン酸基を必ず含み, それ以外に含窒素原子団を有するものもある
 - a) レシチン
 - b) ケファリン i) Phosphatidyl serine ii) Phosphatidyl ethanolamine iii) Inositol phospholipid
 - c) Sphingomyelin

d) ホスファチジン酸類

(2) 糖脂質 (Cerebroside)

a) Galactolipid

b) Glucolipid

(3) Sulfolipid : 硫酸基をもつもの

III. 誘導脂質 (Derived lipid)

単純脂質及び複合脂質の加水分解産物で、脂肪溶剤に溶け、水に不溶ないわゆる不ケン化物の主成分をなすもの

(1) 脂肪酸 : カプリル酸以上のものでセッケン類は含まない

(2) アルコール : ロウの加水分解によって得られる水に不溶のアルコール類

a) 直鎖アルコール : セチルアルコール, セリルアルコールなど

b) ステリン : コレステリン, ジトステリン, エルゴステリン

c) ビタミンAその他 : β -ヨノン環を有するアルコールでカロチノールも含む

(3) 炭化水素

a) 脂肪族炭化水素 : イソオクタデカン, ペンタデカンなど

b) カロチノイド : α , β , γ -カロチンなど

c) スクワレン

(4) ビタミンD

(5) ビタミンE

(6) ビタミンK

以上が Deuel 方式であるが、複合脂質の分類法には問題があり、Folch-Pi & Sperry はグリセリンをもつリン脂質を Phosphoglyceride とし、イノシットをもつものを Phosphoinositide, また Sphingomyelin を Phosphosphingoside と分類している。Lovern も別な分類法を行っている。Lovern の方式は次のとおりである。

(1) Glycerophosphatide : グリセリンを含むリン脂質

a) ホスファチジン酸類 b) ホスファチジルエステル類 c) Inositol phospholipid

d) Acetalphospholipid

(2) Sphingolipid : Sphingosine を有するもの

a) Sphingomyelin b) Cerebroside c) Ganglioside

以上代表的な分類方式を挙げたが、複合脂質、とくに糖脂質の分類に問題が残っている。研究が進み新物質がいろいろと見いだされた結果 Bloor-Deuel 方式、あるいは Lovern 方式でも包括できなくなってきている。Kent の定義にある Mucolipid は脂質と炭水化物との複合体となっているが、§ 2.2.2 にあるように Ganglioside などをすべて Mucolipid としてまとめ、Cerebroside に対立させ、全体を Glycolipid で統一するのも一考であろう。

終りに本書の分類方法であるが、一応 Bloor-Deuel 方式を採った。しかし、中性脂脂酸と脂肪酸、ロウと高級アルコールとは、おのおのを分けて論ずる以上に緊密な関係にあるため一緒にしてある。また胆汁酸は脂質とはいえないが、これはステリンとの関係から生物化学的な面を強調しての措置である。なお、リポ多糖類、リポタンパク質は主として多糖類、あるいはタンパク質の一部門として論じられているが、この場合に脂質は“従”の関係になっている。しかし脂質を“主”の立場で考えることもありうるので (Wittkoff)、とくに複合脂質の中に加えた。本書におけるリポ多糖類、リポタンパク質はおのおのの分野の全般にわたったものであるが、この2種類のものの中には脂肪溶剤には溶けるが、水溶液には不溶、しかも脂質含量が多く、脂肪酸は脂質部分でエステル結合をしているなど、脂質の仲間にはいれはれそうな物質も存在している。これをどんな型式にするかは問題であるが、たとえば“Lipid complex”とか“Lipid symplex”とかいうものにする、かなりゆとりのある部門になって、生物化学的な方向では非常に都合がよくなってくる。もちろん厳格な分類に、ゆるやかなものがあることは、それ自身問題であるけれども、生物化学的な見方からすると一考の余地がありはしないかと考えている。

(原 一郎)

第 2 章 物 質 論

§ 2.1 単純脂質及び誘導脂質

1. 脂 肪 酸

A. 脂肪酸各論

脂質中で脂肪酸はグリセリン、長鎖脂肪族アルコール、またはグリセロリン酸のエステルの形で存在している。このほか少量ながらビタミンA、ステリンのエステルとしても見いだされ、また脂質中に脂肪酸そのままの形で少量存在する。この後者はその脂質をして酸価を与える原因である。ことに未熟の種子中にはこの遊離脂肪酸の量が多く、成熟につれて減少してゆく。

脂肪酸は一般的に直鎖の脂肪族一塩基酸すなわちカルボキシル基が末端に位する長鎖炭化水素で、その炭素原子数は少数の例外を除いて偶数である。この炭化水素鎖が C_nH_{2n+1} の組成のとき、これを飽和脂肪酸とよび、 C_nH_{2n-1} または更に水素の割合の少ない炭化水素鎖をもっているときは不飽和脂肪酸と総称され、炭素二重結合をもつカルボン酸である。二重結合数 1 個の脂肪酸をモノ不飽和脂肪酸 (Monoethenoid acid $C_nH_{2n-2}O_2$)、2 個のものをジ不飽和脂肪酸 (Diethenoid acid $C_nH_{2n-4}O_2$)、3 個のものをトリ不飽和脂肪酸 (Triethenoid acid $C_nH_{2n-6}O_2$)、4 個以上のものを高度不飽和酸とよぶ。また直鎖でなく分枝鎖をもつ脂肪酸や、脂環系をもつ脂肪酸などのほかに、水酸基、ケト基をもつ脂肪酸も見いだされている。

(a) 飽和脂肪酸 $C_nH_{2n}O_2$ ($CH_3(CH_2)_{n-2}COOH$) 脂質に含まれる主要な飽和脂肪酸を表 2.1 に示した。表の融点からわかるように低級酸は常温で液体で、高級酸に進むにつれ、融点は高

表 2.1 飽 和 脂 肪 酸

名 称	化 学 式	分 子 量	中 和 価	比 重 d_4^{20}	屈折率 n_D^{20}	融 点 ($^{\circ}C$)
酪 酸 C_4	$C_3H_7CO_2H$	88.10	636.8	0.959	1.3775	-7.9
カブロン酸 C_6	$C_5H_{11}CO_2H$	116.15	483.0	0.929	1.3972	-3.4
カプリル酸 C_8	$C_7H_{15}CO_2H$	144.21	389.1	0.910	1.4089	16.7
カプリン酸 C_{10}	$C_9H_{19}CO_2H$	172.26	325.7	0.895	1.4169	31.6
ラウリン酸 C_{12}	$C_{11}H_{23}CO_2H$	200.31	280.1	0.883	1.4230	44.2
ミリスチン酸 C_{14}	$C_{13}H_{27}CO_2H$	228.36	245.7	0.858	1.4273	53.9
パルミチン酸 C_{16}	$C_{15}H_{31}CO_2H$	256.42	218.8	0.853	1.4309	63.1
ステアリン酸 C_{18}	$C_{17}H_{35}CO_2H$	284.47	197.2	0.847	1.4337	69.6
アラキジン酸 C_{20}	$C_{19}H_{39}CO_2H$	312.52	179.5	0.824 ¹⁰⁰	1.4250 ¹⁰⁰	75.3
べへニン酸 C_{22}	$C_{21}H_{43}CO_2H$	340.57	164.7	0.822 ¹⁰⁰	1.4270 ¹⁰⁰	79.9
リグノセリン酸 C_{24}	$C_{23}H_{47}CO_2H$	368.62	152.2	0.821 ¹⁰⁰	1.4287 ¹⁰⁰	84.2
セロチン酸 C_{26}	$C_{25}H_{51}CO_2H$	396.68	141.1	0.820 ¹⁰⁰	1.4301 ¹⁰⁰	87.7

くなり、屈折率も大きく、比重は小さくなる。また低級酸は高級酸に比し水に対する溶解度がより大きくなるが、 C_8 以上の脂肪酸は水に難溶である。

(1) 酪酸 この酸は哺乳動物の乳中に存在し、ヤギ、ヒツジの乳脂中には 3.0~3.3% 存在することが知られている。また多くはカプロン酸、カプリル酸などと共存して見いだされる。また酪酸は炭水化物の酪酸発酵によって生成し、エステル形で精油に含まれることも多い。

(2) カプロン酸 この酸も乳脂にはほとんど含まれるが、3% をこえない。ヤシ油はカプロン酸から始まり C_{18} の脂肪酸まで偶数炭素数の脂肪酸をことごとく含んでいるが、カプロン酸含量についての報告はまちまちで 0.5~5% とわたっている。またパーム核油、Babassu 脂にもカプロン酸が存在する。

(3) カプリル酸 乳脂、ヤシ油、パーム核油などに含まれているが、ヤシ油中に存在する割合が最も大きく 8~9% という報告が多い。パーム核油中には 9%、Cohune 核油には 7.5%、Babassu 脂には 5% 見いだされている。乳脂中の存在量はヤギ、ヒツジの乳脂中にそれぞれ 3.9、3.8% という報告がある。日本近海のイワン、ニシンの油に少量存在することが登広三により報告された。

(4) カプリン酸 この酸の最もよい原料はやはりヤシ油(5.5~10%)、パーム核油(4.5%)である。次に特殊な植物であるがカプリン酸を特に多く含んでいるものがある。ニレ種子油はその脂肪酸の 50% がカプリン酸で、カリフォルニア月桂樹の種子油も 37% と報告されている。また乳脂中の含有量もかなり多く、ヤギ乳脂に 8.6%、ヒツジ乳脂に 7.8%、牛乳脂に 2.7% 含まれている。

(5) ラウリン酸 ラウリン酸はヤシ油に 50% 前後含まれているので最もよいラウリン酸原料である。このほか Babassu 脂には 46%、Dika 脂には 58%、パーム核油には 32% 存在する。このように *Palmae* 族の種子脂にはラウリン酸が多く含まれている。バター脂(牛乳脂)中には 4~8% 含まれ、海産動物油中の存在も報告されている。

(6) ミリスチン酸 この酸は *Myristicaceae* の核油に多く見いだされる脂肪酸である。Nutmeg 脂は 77% もミリスチン酸を含み、Otobo nut 脂は 73%、Ucuhuba nut 脂は 67% または 73% 含むといわれる。ヤシ油はミリスチン酸を 20% 含み、パーム核油は 15% 含む。このほか多種類の動植物油脂にはミリスチン酸を含むものが多く(一般に 1~5% 程度)、乳脂では 8~12% のミリスチン酸が存在している。マッコウ鯨の頭油にも 15% ほどのミリスチン酸が含まれており、メンヘーデン油の脂肪酸の 9% はミリスチン酸である。

(7) パルミチン酸 パルミチン酸は多くの植物油特に果実脂中に主要成分として存在する。Stillingia 脂にはパルミチン酸が 60~70% 含有され、パーム油には 35~40%、綿実油、カボック油は 20% 前後含有している。またトマト種子油に 12.5%、タバコ種子油 3.1%、ブドウ種子油 6.2%、コーヒー豆油は 20.2% のパルミチン酸を含んでいる。普通の植物油たとえばラッカセイ油、大豆油、トウモロコシ油は 5~10% のパルミチン酸が含まれる。また動物脂についても、

ほとんどすべてパルミチン酸が含まれている。更に海産動物油でもパルミチン酸が主要成分であって、普通 5% 前後含有されることが多い。硬化魚油では 15~20% のパルミチン酸が存在する。

(8) ステアリン酸 多くの動植物油脂に含まれ、パルミチン酸とともに存在するときには多くはステアリン酸のほうが小さい割合を占めている。Shea 脂には 30~35%, カカオ脂でも 34% のステアリン酸が含まれているが、このように量の多いものは少なく、大豆油では 7%, コマ油 4.6%, カボック種子油 8.4%, ラッカセイ油 6.2%, 綿実油 2% などが通常の植物油の例である。牛脂や豚脂では 10~30% のステアリン酸が含まれている。動植物油には C_{18} の不飽和酸が多く含まれるから、硬化油にするとステアリン酸含量がはなはだ大である。たとえば硬化豚脂では 73%, 硬化牛脂では 65%, 硬化綿実油は 76% のステアリン酸が含まれている。

(9) アラキジン酸 この酸は多くの場合その含量が少なく 1% 前後ではあるが、自然界には広く分布している。たとえば大豆油には 0.7%, 綿実油には 0.58%, ヒマワリ種子油には 0.6% のアラキジン酸となっている。アラキジン酸を比較的多く含む油脂はラッカセイ油で 3~4%, Rambutan 脂は 21%, Macassar nut 脂は 23% のアラキジン酸が存在する。

(10) ベヘニン酸 この脂肪酸はラッカセイ油、ナタネ油、カラシ油などに少量存在し、これらの種子油中には C_{24} の不飽和酸が多く含まれるので、硬化ナタネ油は 58% のベヘニン酸を含有することになる。硬化ニシン油では 7%, 硬化タラ肝油は 13% のベヘニン酸が含まれる。

(11) リグノセリン酸 この酸も普通の植物油にはごく少量しか含まれない。たとえばヒマワリ種子油 0.4%, 大豆油 0.1%, コマ油 0.04%, ナタネ油 2.4%。マメ科の植物の種子油には比較的多いが、*Adenantha pavonica* (インド産) の種子油には 25% 含有されている。

(12) セロチン酸 この酸は木ロウ、モンタンロウ、ミツロウなどのロウに含まれている。植物油脂にも少量ながら含有されていることもある。

(b) 不飽和脂肪酸 おもな不飽和脂肪酸を表 2.2 にまとめて示した。このうちめばしい酸について記述する。

(1) パルミトオレイン酸 C_{18} で 8, 9 位に二重結合のあるカルボン酸であるからこの名称がつけられている。動植物油に広く存在している。ゾーマリン酸ともよばれることがある。海産動物油はパルミトオレイン酸を 15~20% 含有している。哺乳動物の肝臓脂には 6~8%, 乳脂は 3~4% 含んでいる。種子油中には 1% 以下のことが多い。

(2) オレイン酸 天然油脂中最も主要な脂肪酸で *cis*- Δ^9 -オクタデセン酸の構造をもつ。実際にどんな植物や動物でも、その油脂中には必ずオレイン酸を含有していて、この酸が 10% 以下という油脂は珍しいくらいである。

cis の C_{18} モノ不飽和酸にはオレイン酸のほかにその二重結合の位置だけが違う 15 種の異性体がある。このうち Δ^9 のペトロセリン酸は *Umbelliferae* 中に見いだされ、 Δ^{11} のバクセン酸はバター、牛脂、羊脂中に少量含まれる。

ラッカセイ油、綿実油、アマニ油などのオレイン酸部分はオリブ油中のオレイン酸と同じである

表 2.2 不 飽 和 脂 肪 酸

万 国 名	慣 用 名	分 子 式	中 和 価	ヨウ素価	比 重 d_4	屈折率 n_D
Δ^4 -Decenoic	トウハク酸	$C_{10}H_{18}O_2$	329.6	149.1	0.9222 (15)	1.4497 (20)
Δ^9 - "	カプロオレイン酸	"	"	"	0.9238 (15)	1.4488 (20)
Δ^4 -Dodecenoic	リンデル酸	$C_{12}H_{22}O_2$	282.9	128.0	0.9081 (20)	1.4529 (20)
Δ^9 - "	ラウロレイン酸	"	"	"	0.9130 (15)	1.4535 (15)
Δ^4 -Tetradecenoic	ツズ酸	$C_{14}H_{26}O_2$	247.9	112.2	0.9024 (20)	1.4557 (20)
Δ^9 - "	ミリストレイン酸	"	"	"	0.9018 (20)	1.4549 (20)
Δ^9 -Hexadecenoic	バルミトレイン酸	$C_{16}H_{30}O_2$	220.5	99.8	—	1.4585 (20)
Δ^6 -Octadecenoic	ベトロセリン酸	$C_{18}H_{34}O_2$	198.6	89.9	0.8824 (35)	1.4535 (47)
Δ^9 - "	オレイン酸	"	"	"	0.895 (25)	1.4582 (20)
Δ^{11} - "	バクセン酸	"	"	"	—	—
Δ^9 -Eicosenoic	ガドレン酸	$C_{20}H_{38}O_2$	180.7	81.8	—	—
Δ^{13} -Docosenoic	エルカ酸	$C_{22}H_{42}O_2$	165.7	75.0	—	—
Δ^{15} -Tetracosenoic	セラコレイン酸	$C_{24}H_{46}O_2$	153.0	69.2	—	—
$\Delta^{9,12}$ -Octadecadienoic	リノール酸	$C_{18}H_{32}O_2$	200.1	181.0	0.9038 (18)	1.4699 (20)
$\Delta^{9,12,15}$ -Octadecatrienoic	リノレン酸	$C_{18}H_{30}O_2$	201.5	273.5	0.9046 (20)	1.4780 (20)
$\Delta^{9,11,13}$ -Octadecatrienoic	エレオステアリン酸	$C_{18}H_{30}O_2$	201.5	273.5	—	—
$\Delta^{9,11,13,15}$ -Octadecatetraenoic	バリナリン酸	$C_{18}H_{28}O_2$	203.0	367.4	—	—
$\Delta^{5,8,11,14}$ -Eicosatetraenoic	アラキドン酸	$C_{20}H_{32}O_2$	184.3	333.5	—	—

が、牛脂、豚脂、豚肝臓リン脂質や大豆油、ナタネ油などのオレイン酸部分はオレイン酸以外のオクタデセン酸を含有している。

(3) エルカ酸 この酸は Δ^{13} -Docosenoic acid で *Cruciferae* の種子油中に多く、ナタネ油、ケン油は 40~50% の含有量で、*Nasturtium* 種子中には 80% も存在する。 C_{22} の不飽和酸には Δ^9 の酸が存在しないことは不思議なことである。

(4) リノール酸 この酸はその構造が $\Delta^{9,12}$ -オクタデカジエン酸で二重結合 2 個を有し、植物油中に最も広く分布している脂肪酸である。綿実油、大豆油、ラッカセイ油、トウモロコシ油、アマニ油、エ油などの主要成分であり、そしてこれらの油脂はリノール酸含量が大きいものほど乾性油として用いられる。すなわちラッカセイ油、オリーブ油などはリノール酸含量が 25% 以下で乾性油には不適當であり、綿実油、ヒマワリ種子油、ゴマ油などはリノール酸を 40~60% 含有しているが、もう 1 個二重結合の多いリノレン酸が少ないので半乾性油とされている。

植物種子油から得られるリノール酸はほとんど純粋な *cis*- Δ^9 、*cis*- Δ^{12} の酸の構造であるが、オリーブ油から低温再結晶法で分けたリノール酸部分は 52~78% の純リノール酸で、残りは異性体であるとされている。魚油、海産動物油や牛脂などから得られるリノール酸は、一般的に純リノール酸のみとはいえない。動物体にとってリノール酸は健康の維持に必須なものであるが、自身で合成できず、植物体からこれを摂取している。そこで動物体内のリノール酸は植物起原のものと思われる。