

農畜産物の脂質に関する基礎的研究†

(昭和57年度農学賞受賞)

藤野安彦

(帯広畜産大学農産化学科)

はじめに

脂質(リピド)は、古来、おおよその化学的構成から誘導脂質、単純脂質および複合脂質に分けられてきたが、このほか、物理的性状から非極性脂質と極性脂質、主鎖の構造特性から直鎖脂質と枝鎖脂質、あるいは生理的はたらきから貯蔵脂質(油脂)と機能脂質(脂肪性物質; リポイド)などに大別することも行われる。どの場合も、構成員的に見ると、共通の基本成分として、グリセロール、スフィンゴイド、イソプレンなどを有する脂質は全脂質群の主流をなすといえる。

著者は、30余年にわたり、多くの農作物(米、小麦、豌豆、大豆、小豆、蔬菜、牧草など)、畜産物(牛乳、チーズ、鶏卵、食肉、臓物など)、および食用微生物(麹菌、酢酸菌、乳酸菌など)を対象として、脂質全般、とくに油脂、りん脂質、糖脂質、ステロール、ワックス等について、それらの分離、組成、構成基、構造、分子種、代謝および分布に関する研究を系統的に進めてきた。これらの諸研究のうち、本稿では、グリセロール系脂質、スフィンゴイド系脂質およびステロール系脂質(イソプレノイドの一つ)を代表として取り上げ、主として、それらの構造と代謝に関する著者らの基礎的研究を紹介し、併せてこれらの研究領域の発展の歩みと動向を解説的に概観することにした。脂質研究の全体の現況についてはいくつかの成書があるから、それらを適宜に参照されることを希望する⁽¹⁻⁶⁾。

I. グリセロール系脂質

グリセロールに長鎖基が結合した脂質をいう。長鎖基

は、アシル基(飽和、不飽和)またはアルキル基(飽和、不飽和=アルケニル)であるが、天然には、アシル基をもつものが圧倒的に多い。グリセロ脂質は、グリセリド(いわゆる中性脂質)、グリセロりん脂質およびグリセロ糖脂質に分けられる(Table I)。

1. グリセリド

アシルグリセロール(エステル型)、アルキルグリセロール(エーテル型)およびアシルアルキルグリセロール(エステル-エーテル型)があるが、自然界にはアシルグリセロールが普遍的である。アシルグリセロールには、モノ、ジ-およびトリアシルグリセロールの3種がある。天然に前2者は分布が少ないが、後者はきわめて広くかつ豊富に存在する。旧称のトリグリセリドは、トリアシルグリセロールとほとんど同義といってよい。トリアシルグリセロールの集団を油脂という。食品栄養の分野では、「油脂」の代りに「脂肪」の語を常用している。また、食品工業界などでは、トリグリセリドを主とする脂質混合物を、まとめて「油脂」と称することが多い。

油脂は、長い間、それ自身の理化学的性状のほかは、主として構成脂肪酸の全体的組成の視野からだけ論じられてきた。それは、油脂を混成するトリアシルグリセロールについては、構成脂肪酸が n 種あれば理論的に n^3 個の分子種があることになるが、それらを相互に分離することは事実上不可能だったからである。その事情は現

Table I. Glycerolipids : Glyceryl Lipids

General formula	Glyceride	Glycero-phospholipid	Glycero-glycolipid
$\begin{array}{c} 1 \\ \\ \text{H}_2\text{CO}-\text{X} \end{array}$	X: -H, -R, -COR	-H, -R, -COR	-H, -COR
$\begin{array}{c} 2 \\ \\ \text{Y}-\text{OCH} \end{array}$	Y: -H, -R, -COR	-H, -R, -COR	-H, -COR
$\begin{array}{c} 3 \\ \\ \text{H}_2\text{CO}-\text{Z} \end{array}$	Z: -H, -R, -COR	$-\overset{\text{O}}{\text{P}}-\text{OR}'$ OH	$-(\text{Glycosyl})_n$

R : long-chain alkyl or alkenyl, generally.

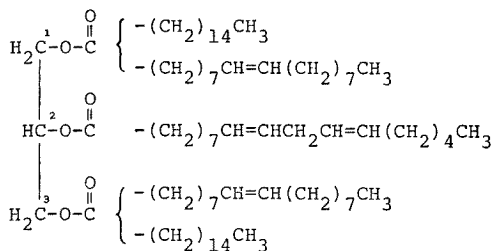
† Fundamental Studies on Lipids in Agricultural and Dairy Products.

Yasuhiko FUJINO (Department of Agricultural Chemistry, Obihiro Chikusan University, Obihiro 080)

在でも、究極的には同様であるが、しかし、トリグリセリドの群別分析法の進歩と脂肪酸の結合位置決定法の開発によって、トリアシルグリセロールの分子種はかなり精密に判定できるようになった^(7,8)。著者らは、多くの農畜産物の油脂の特性を調べてきたが、とくに、豌豆の種子油⁽⁹⁾、米油⁽¹⁰⁻¹³⁾などのトリグリセリドについて分子レベルでの精査を行い、たとえば、米ではその主要な分子種が、それをグリセロールに結合する脂肪酸の組合せで表わすと（数字略号で記す）、16:0-18:2-18:1、18:1-18:2-16:0、16:0-18:2-18:2、18:2-18:2-16:0、18:1-18:1-18:1などであることを示した（Fig. 1）。油脂中のトリアシルグリセロールの分子種を明らかにすることは、油脂の消化、吸収、生合成、運搬、蓄積、生分解などの様相を分子段階で理解することにつながるであろう。個々の分子種はともかくとしても、グリセロールの3つの炭素原子における脂肪酸の位置的分布はかなり広く調べられている。それによると、動植物油脂は、総じて2位置が不飽和酸で占められることが多い。一般に哺乳動物脂では、1-飽和、2-不飽和または-短鎖、3-長鎖または-無差別、というパターンを有する。豚脂、魚油などは2-飽和のタイプで、やや例外に属するとされる。

2. グリセロリン脂質

グリセロリン脂質は、スフィンゴリン脂質とならぶりん脂質の双壁であるが、種類、分布等はグリセロリン脂質のほうが圧倒的に多い。グリセロリン脂質は1940年代までは、ほんの数種しか知られていなかったが、この30年ほどの間にいろいろの型のもが見出されて、今は40種を超えている。グリセロリン脂質には長鎖（飽和、不飽和）基の種類によりアシル型、アシル-アルキル型およびアルキル型、また、りん含有の酸基の性質によって



1-Palmitoyl-2-linoleoyl-3-oleoyl-sn-glycerol or 1-Oleoyl-2-linoleoyl-3-palmitoyl-sn-glycerol

Fig. 1. Main Species of Triacylglycerols in Rice Lipid.

りん酸型とホスホン酸型とがあるが、アシル型かつりん酸型がもっともふつうである。りん酸基に結合する親水基には、各種のモノオールないしポリオールがある。一般にグリセロリン脂質は、この親水基の種類によって、ホスファチジルコリン（レンチン）、ホスファチジルエタノールアミン（ケファリン）などのクラスに分類される。

グリセロリン脂質クラスの研究は、主として親水基の解明を中心に進められてきたが、近年、各クラスにおける脂肪酸の位置的組成、分子種等も活発に調べられている。著者らは各種の農畜産物のグリセロリン脂質クラスを調査してきたが、とりわけアルファルファ⁽¹⁴⁾、豌豆種子^(15,16)、米穀⁽¹⁷⁾等の代表的りん脂質であるホスファチジルコリン、ホスファチジルエタノールアミン、ホスファチジルイノシトール、ホスファチジルグリセロールなどの分子内脂肪酸分布を詳しく探究した。グリセロリン脂質の一般的傾向として、C-1よりもC-2の構成脂肪酸の不飽和度が高いことが認められる。また、たとえば米粒での分子種が、レンチンでは16:0-18:2、18:1-18:1、16:0-18:1など、ケファリンとホスファチジルイノシトールでは16:0-18:2、16:0-18:1などであることを明らかにした。さらに、穀豆類に特徴的な新型のりん脂質と目されるアシルケファリンとそのリゾ化合物^(18,19)を豌豆から分離して、それぞれの基本的構造と分子種を確定することができた⁽¹⁸⁾。これらの主要なリピド種の構造をFig. 2に例示する。

3. グリセロ糖脂質

グリセロ糖脂質は、主として植物・微生物界に広く分布し、動物界にはごくわずかにしか見出されない。長鎖基の結合はエステル型だけで、エーテル型は見られていない。構成糖はヘキソースが多いが、ときにヘキソロン酸のことがあり、また、糖のほかに硫黄をもつもの（硫糖脂質）や、りんを含むもの（りん糖脂質）などもある。1950年代に発見されたガラクトシルジグリセリドをはじめとして、現在は、糖基の種類と構造によって50有余のクラスが知られている。高等植物では、モノ-、ジグリコシル型がもっとも一般的でかつ構造も確証されていたが、われわれはいくつかの農作物のグリセロ糖脂質を調べ⁽²⁰⁻²⁸⁾、通常モノ-とジグリコシル型のほかに、米粒の脂質⁽²³⁾、南瓜果実の脂質⁽²⁴⁾、アルファルファの茎葉脂質⁽²⁸⁾からトリヘキソシルジグリセリド、米粒脂質からはさらにテトラヘキソシルジグリセリド⁽²⁷⁾を分離して、主要糖鎖に基づく代表的構造をそれぞれ決定し

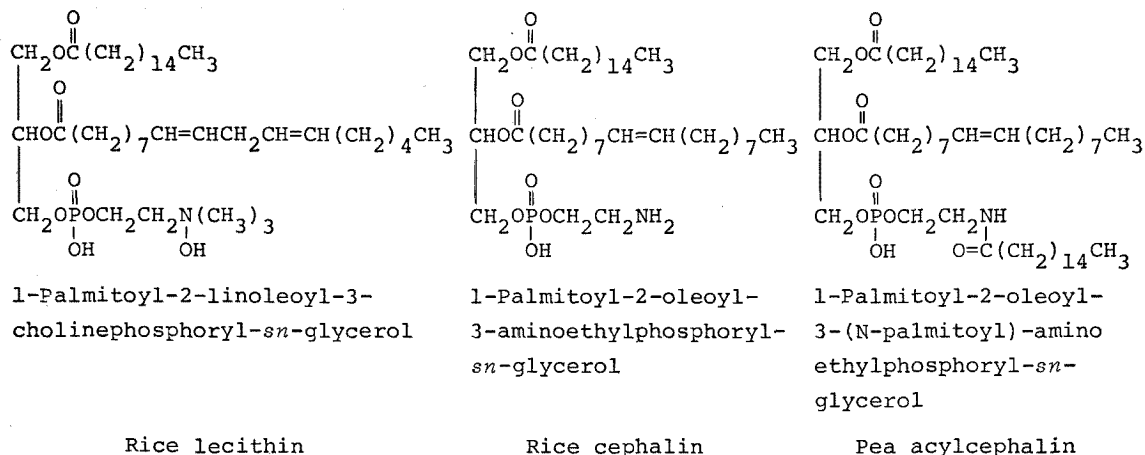
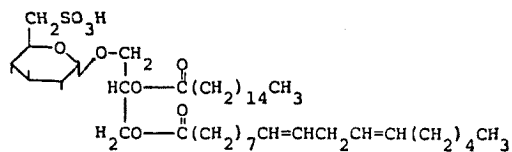


Fig. 2. Structure of Glycerophospholipids in Cereal.

Monoglycosyl diglyceride:



Monoglycosyl diglyceride: HOCH₂

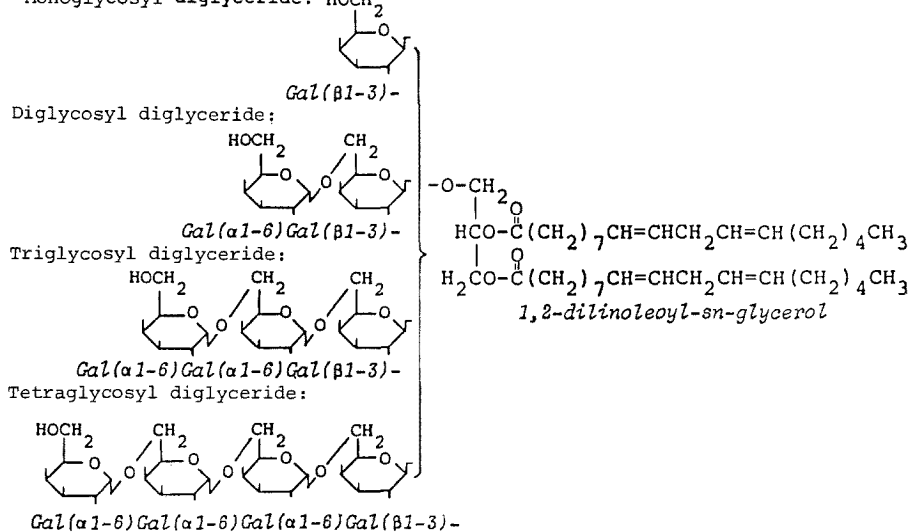


Fig. 3. Glyceroglycolipids in Rice Grain.

た。トリヘキソシル型は、従前から高等植物での存在が予報されていたものである⁽²⁹⁻³¹⁾。

また、これらの糖脂質についてジグリセリド基の脂肪酸組成および分子種を調べたところ、一般にC-2の不飽和度がC-1のそれよりも高い傾向が認められた。とく

に、米でいえば、硫糖脂質は例外であったが、その他のグリセロ糖脂質では、飽和、不飽和の構成脂肪酸のうち、リノール酸が圧倒的に多く、したがって18:2-18:2の分子種が主位を占めることを観察した^(25,27)。米粒でのグリセロ糖脂質の成績をまとめると、各クラスの主要な

基本構造は、Fig. 3 のように示される。

4. グリセロ脂質の相関

グリセロ脂質のジグリセリド基の分子種の組成を、米糠の脂質について整理し、これらの分子種の構造および不飽和の割合を見ると、トリアシルグリセロールに比べて、りん脂質とくにホスファチジルコリンは近似しており、一方、糖脂質では不飽和度が高く、逆に硫糖脂質では低い^(13,32)。

植物体でのグリセロ脂質の代謝機構は、全部は明らかにされていないが、少なくともトリアシルグリセロールとグリセロりん脂質の生合成の主経路は動物や細菌でのそれと同様で、ジアシルグリセロールは、グリセロ糖脂質を含めて、すべてのグリセロ脂質の直接的ないし間接の前駆体であることが知られている⁽³³⁾。このことと、グリセロ脂質の分子種解析データを併せ考えると、植物(今の場合は米の種子)では、前駆脂質であるジアシルグリセロール・プールのうち、低度不飽和型からスルホキノボシルジグリセリド、中等度不飽和型からトリアシルグリセロールおよびレシチン、ケファリン、ホスファチジイノシトールなど、高度不飽和型からモノ一次いでおそらく一連のオリゴグリコシルジグリセリドがそれぞれ生合成される、またそれらの逆反応も行われうる、という関係を推察することが可能である⁽³²⁾ (Fig. 4)。

II. スフィンゴイド系脂質

スフィンゴイド、およびスフィンゴイドを結合する脂質をいう。スフィンゴ脂質、スフィンゴシル脂質などと

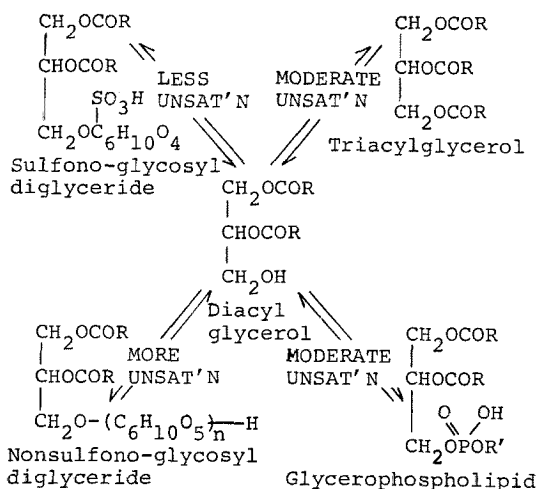


Fig. 4. Biological Relationship of Glycerolipid Classes Based on Diglyceridic Species.

も呼ばれる。スフィンゴ脂質は、スフィンゴイド、セラミド、スフィンゴりん脂質、スフィンゴ糖脂質などに分けることができる (Table II)。

1. スフィンゴイド

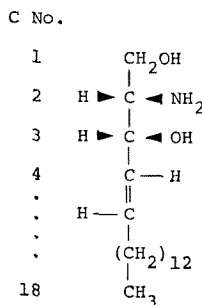
スフィンガニンとその同族体をスフィンゴイドと称する。この命名法⁽³⁴⁾では、スフィンゴシンは 4-スフィンゲニンの旧名とされているが、歴史的には、スフィンゴシン (4-スフィンゲニン) の研究から多くのスフィンゴイドが派生的に見出されてきたので、スフィンゴシンの語が、4-スフィンゲニンの代りに、ときにはスフィンゴイドの別称として今なお使われることも少なくない。スフィンゴイドは、昔からスフィンゴシン塩基、長鎖塩基、脂肪性塩基などと呼ばれてきたものに相当する。

代表的スフィンゴイドともいべき 4-スフィンゲニン (詳しくは、オクタデカ-4-スフィンゲニン) の化学構造は、幾多の先人の努力によって 1950 年代の初期までにほとんど明らかにされていたが、ただ、3位のCの立体配置は未決定であった。著者らは、有機化学ならびに酵素化学の方法を用いて、これがエリスロ構造である

Table II. Sphingolipids : Sphingosyl Lipids

General formula	Sphingoid	Ceramide	Sphingophospholipid	Sphingoglycolipid
$\begin{matrix} 3 \\ \text{HCOH-X} \end{matrix}$	X: -R	-R	-R	-R
$\begin{matrix} 2 \\ \text{HCNH-Y} \end{matrix}$	Y: -H	-COR	-H, -COR	-H, -COR
$\begin{matrix} 1 \\ \text{H}_2\text{CO-Z} \end{matrix}$	Z: -H	-H	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-P-OR}' \\ \text{OH} \end{matrix}$	-(Glycosyl) _n

R : long-chain alkyl or alkenyl, generally.



1-Hydroxy-2-D-amino-3-erythro-hydroxy-octadeca-4-trans-ene or 2S, 3R, 4E-2-Amino-4-octadecene-1,3-diol

Fig. 5. Octadeca-4-sphingenine.

Table III. Sphingoids in Agricultural Sources General Formula : $R-\overset{8}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{2}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\overset{1}{\text{CH}_2}$

Sphingoid	Structure
Milk:	
Hexadeca-4-sphingenine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$
Hexadecasphinganine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$
Heptadeca-4-sphingenine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$
16-Methyl-heptadeca-4-sphingenine	$\text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$
Octadeca-4-sphingenine (<i>Sphingosine</i>)*	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$
Octadecasphinganine (<i>Dihydrosphingosine</i>)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$
17-Methyl-octadeca-4-sphingenine	$\text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$
Wheat & rice grain:	
Octadecasphinganine (<i>Dihydrosphingosine</i>)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$
Octadeca-4-sphingenine (<i>Sphingosine</i>)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$
Octadeca-8-sphingenine (<i>Iso-sphingosine</i>)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$
Octadeca-4,8-sphingadienine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$
4-Hydroxy-octadecasphinganine (<i>Phytosphingosine</i>)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$
4-Hydroxy-octadeca-8-sphingenine (<i>Dehydrophytosphingosine</i>)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$
<i>Aspergillus oryzae</i> :	
Octadeca-4,8-sphingadienine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$
17-Methyl-octadeca-4,8-sphingadienine(?)	$\text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$
9-Methyl-octadeca-4,8-sphingadienine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$
4-Hydroxy-nonadeca-8-sphingenine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$
Icosa-8-sphingenine(?)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$

* Nominations in parentheses are the old ones.

との結論に達した^(35,36)。こうして、天然の 4-スフィンゲニンの基本的な全構造が最終的に確立されたのである (Fig. 5)。これは、また、爾余のすべてのスフィンゴイドの構造決定ないし推定に影響を及ぼしたといつてよい。

われわれは、この仕事のなかで、同時に、パルミトイル CoA とセリンとから 4-スフィンゲニンならびにスフィンガニンが合成されることを初めて示唆した⁽³⁶⁾。この研究はさらに詳しくすすめられたが⁽³⁷⁻⁴⁰⁾、欧米での知見等⁽⁴¹⁻⁴⁴⁾を交差させると、主要なスフィンゴイドの生合成経路は、推定も含めて Fig. 6 のように示される^(40,45)。不明確な個所および大部分のスフィンゴイド種の生合成ないし代謝機構の究明は、今後の課題である。

スフィンゴイドはふつう結合型となって自然界に存在し、その種類は少なくとも 60 以上に及ぶ。一般式 (Table III) で、C-1~3 のジヒドロキシンモノアミノ構造は共通であるが、あとの炭素連鎖に長・短、直鎖・枝鎖、飽和・不飽和、幾何異性、水酸基の有無などの別があるからである。著者らが調べた多くの農畜産物リピドのスフィンゴイドのうち、牛乳⁽⁴⁶⁾、小麦^(47,72)、米穀⁽⁷³⁾ および麹菌⁽⁴⁸⁾での事例を Table III に示す。概していえば、動物組織にはジヒドロキシン型、4-不飽和のもの、植物体にはトリヒドロキシン型、8-不飽和のもの、がそれぞれ多く分布する傾向がある。微生物には、しばしば枝鎖型のものが見出される。牛乳中の枝鎖スフィンゴイドは、おそらくルーメン微生物に由来するものと推定される。

2. セラミド

N-アシルスフィンゴイドの構造を有する脂質である。もともと、スフィンゴリン-, 糖脂質などの中間分解産物として *in vitro* でえられていたのであるが、天然にもわずかながら遊離状態で広く分布する。著者らはいくつかの農畜産物からセラミドを分離して、その構成および分子種を調べ^(46,49-55)、一般に、セラミドの分子種パターンは、同じ組織のスフィンゴリン脂質、スフィンゴ糖脂質ないしスフィンゴリン糖脂質のそれぞれのセラミド基のパターンを多少とも反映しており、とくに、それは動物組織で顕著に認められることを観察した。Fig. 7 は、牛乳での知見を示したものである^(46,56-59)。牛乳の場合、トリコサン酸と 4-スフィンゲニンとからなるセラミド種が、どのスフィンゴ脂質でも主要な共通基を形成しており、これが牛乳スフィンゴ脂質の特徴をなすことが認められる。

3. スフィンゴリン脂質

分子内りん化合物基の形態によって、りん酸型とホスホン酸型があり、それぞれに数クラスが知られているが、どれも自然界での存在量は多くなく、また分布も偏っている。これらのうち、昔から周知されてきたのはスフィンゴミエリンである。これは、動物界に広く分布し、ことに脳神経系に多く存在する。植物、微生物には見出されていない。

スフィンゴミエリンの骨格構造は、1950 年代の初期までにおおむね固まってきたが、コリンりん酸基のスフィンゴイドにおける結合位置が未定であった。著者は

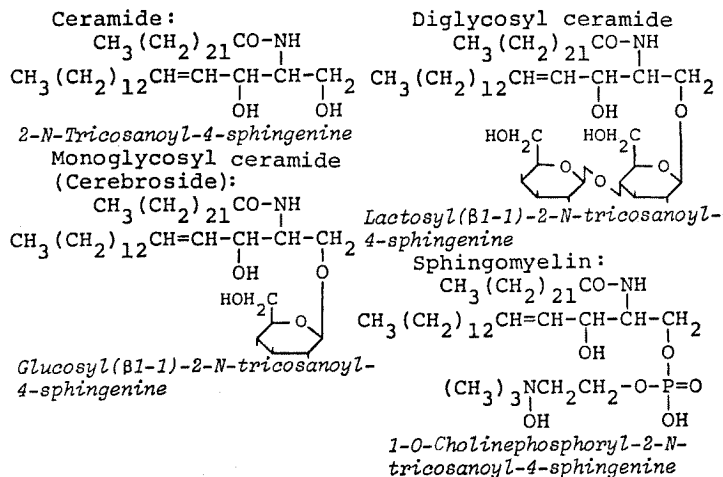
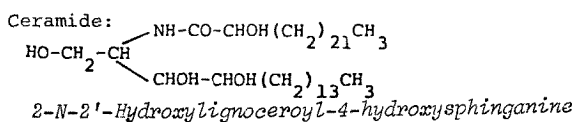
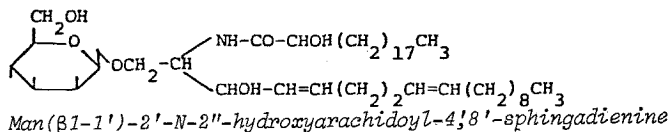
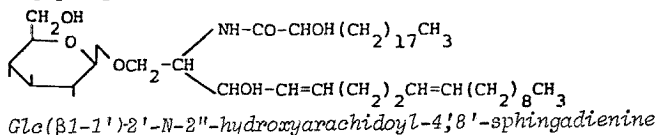


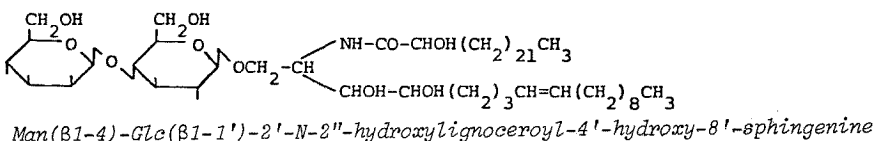
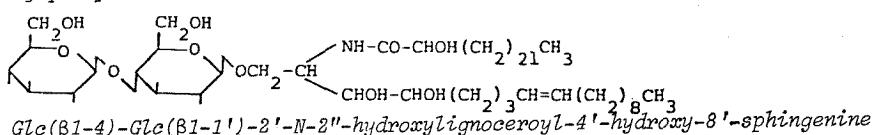
Fig. 7. Sphingolipids in Cow's Milk.



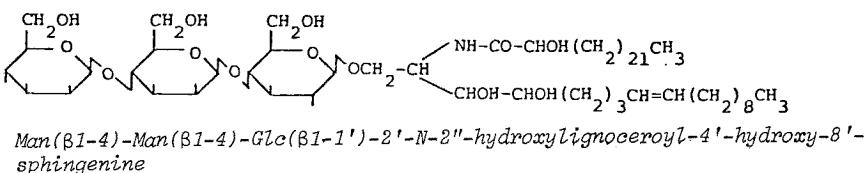
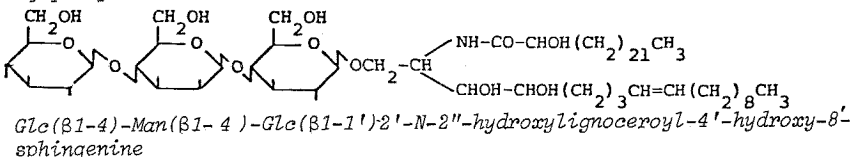
Monoglycosyl ceramide:



Diglycosyl ceramide:



Triglycosyl ceramide:



Tetraglycosyl ceramide:

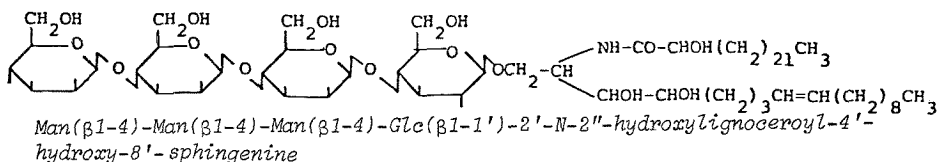
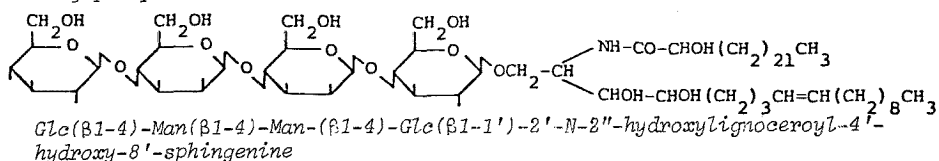
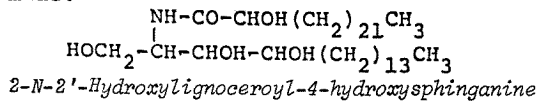


Fig. 8. Representative Species of Sphingolipids in Rice Grain.

Ceramide:



Glycosyl ceramide:

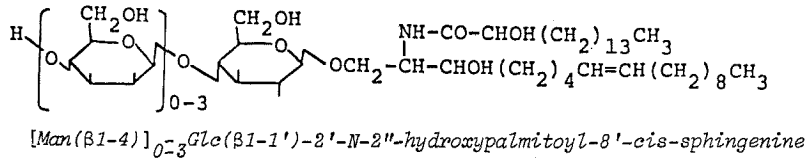


Fig. 9. Major Species of Sphingolipids in Wheat Grain.

C-1 にエステル結合することを最初に示し⁽⁶⁰⁾, その後, これは詳細な方法で明らかにされて⁽⁶¹⁾, 現在の 1-O-コリンホスホリル-2-N-アシル-スフィンゴイドの基本構造が決定された。

多くの動物組織のスフィンゴミエリンの構成成分が調べられているが, われわれもいくつかの畜産物(馬脊髓⁽⁶²⁾, 牛乳⁽⁶⁷⁾, 卵黄⁽⁶⁸⁾など)のスフィンゴミエリンを分子種的に探究して, それぞれの成分的特性をみた。Fig. 7 に, 牛乳の代表的スフィンゴミエリン種が掲げている。

4. スフィンゴ糖脂質

1-O-グリコシル-2-N-アシル-スフィンゴイドの基本骨格をもつ一群の脂質である。ときに, 硫黄を含むもの(硫糖脂質), リンを含むもの(リン糖脂質)などがあり, また, 結合する糖は, ペントース, ヘキソース, ヘキソース誘導体ないし関連物等(ヘキソサミン, ヘキサロン酸, シアル酸など)多種にわたる。構成糖基の数によって, スフィンゴ糖脂質は, モノ-, オリゴ-, ポリグリコシルセラミドなどに分けられるが, よく知られているのは結合糖が1~10分子程度のものである。スフィンゴ糖脂質は主として動物界から約100種が同定されていて, そのいくつかは生体膜表層の生理機能(血液型, 免疫活性, 癌化機構など)との関連で注目されている。植物, 微生物については, あまりよく調べられていない。

モノグリコシルセラミドとしては, 構成単糖により数種が知られているが, もっともふつうなのはガラクトセレブロシドとグルコセレブロシドである。牛乳でのグルコセレブロシドの例を Fig. 7 に示す。著者らは, このほか多くの農畜産物, なかでも農作物, かび等の植物性セレブロシドについて分子種的特性を明らかにしてきた^(54, 55, 58, 59, 64~70)。ことに, 下等動物に見られていたマンノセレブロシド⁽⁷¹⁾が米粒中にも認められたが⁽⁷²⁾, こ

れは, 植物界では初めて報告されたものである(Fig. 8)。オリゴグリコシルセラミドとしては, たとえば牛乳中のラクツルセラミド(Fig. 7)など, 動物組織では多数種類が知られているが, 植物についてはほとんど研究されていなかった。われわれは, 最近, 穀物や豆類中にいくつかの新しいオリゴグリコシルセラミドが存在することを見出した。米粒⁽⁷²⁾および小麦粒⁽⁷³⁾中のオリゴグリコシルセラミドを中心とする代表的スフィンゴ脂質種を Fig. 8 と 9 に示す。

なお, 植物に特有のスフィンゴリン糖脂質として, フォイトグリコリビドが植物種子等に見出され, その骨格構造が Fig. 10 のように提示されている⁽⁷⁴⁾。茶葉⁽⁷⁵⁾, 米糠⁽⁷⁶⁾などのスフィンゴリン糖脂質では, 糖鎖基の構成が多少異なるものも存在するようである。

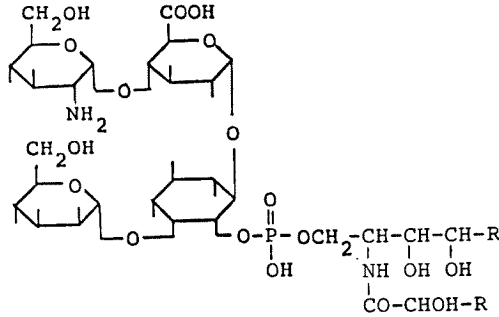
5. スフィンゴ脂質の相関

現在, スフィンゴ脂質の代謝の主要経路は, ほぼ確定されている。著者らは, 早いころに基本的なスフィンゴ脂質の代謝, とくに生合成機構について研究を行い, スフィンゴイドのアシル化によりセラミド, セラミドのヘキシル化によりセレブロシド, セラミドのコリンりん酸化によりスフィンゴミエリンがそれぞれ酵素的に合成されることを示した^(77~80)(Fig. 11)。セラミドからのセレブロシドの生合成反応は, その後進展したスフィンゴ糖脂質全般の代謝研究の最初の端緒を開いたものである。なお, スフィンゴミエリンの生合成について, 最近, コリンりん酸供与体が CDP コリンの代りにレシチンであるという所説も提出されている⁽⁸¹⁾。

Fig. 11 の生合成図式は, 初め, 動物組織でのセラミド, セレブロシドおよびスフィンゴミエリンのセラミド基の相似性(Fig. 7)から推察された。植物組織では, フォイトグリコリビドのセラミド基は長鎖アシル(C_{20<})-ト

リヒドロキシスフィンゴイド型をなし、モノ-およびオリゴグリコシルスフィンゴ脂質のセラミド基は、主として長鎖アシル (C₂₀≤)-ジ/トリヒドロキシスフィンゴイド型を有する傾向がある^(72,73)。これらのことと、オリゴ

グリコシルセラミドの糖鎖の連続的構造を併せ考えると、植物スフィンゴ脂質では Fig. 12 のような代謝的関係を推定することが可能である⁽⁸²⁾。



GlcN(α1-4)-GlcU

α1

↓

Man(α1-2)-Ins-P(0-1)-2-N-2-hydroxy-acyl-4-hydroxy-sphingoid

Fig. 10. Core Structure of Phytoglycolipid.

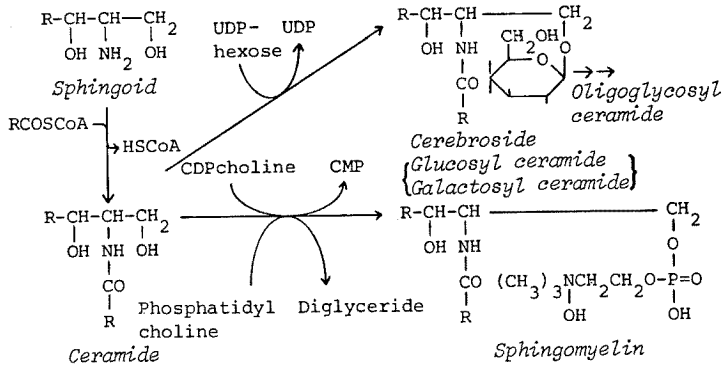


Fig. 11. Biosynthesis of Fundamental Sphingolipids in Animal.

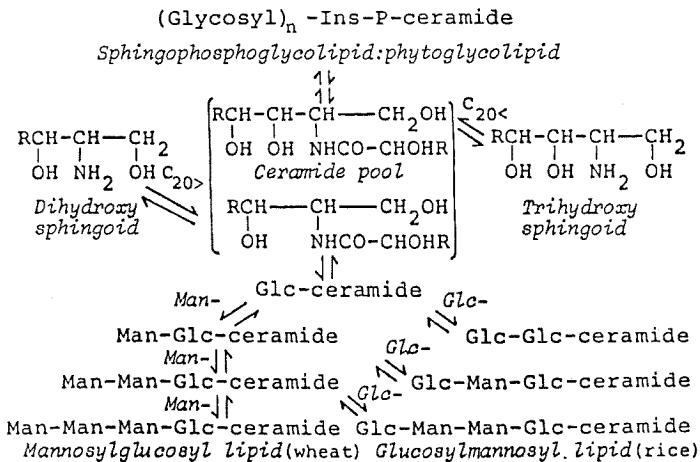
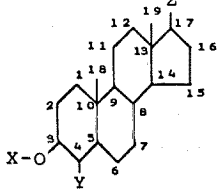


Fig. 12. Possible Metabolic Pathway of Sphingolipids in Plant.

Table IV. Sterol Lipid : Steryl Lipids

General formula	Sterol			Sterolglycoside		
	Desmethyl	Methyl	Sterolester	Glycosyl sterol	Acylglycosyl sterol	
	X:	-H	-H	$\left\{ \begin{array}{l} -COR \\ -SO_3H \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} COR \\ \\ -Glycosyl \end{array}$	
	Y:	-H	$\left\{ \begin{array}{l} -H \\ -CH_3 \\ -(CH_3)_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -H \\ -CH_3 \\ -(CH_3)_2 \end{array} \right.$	-H	-H
	Z:	-R	-R	-R	-R	-R

R : long-chain alkyl or alkenyl, generally.

III. ステロール系脂質

ステロール、および分子内にステリル基を含有する脂質を総称していう。遊離ステロール、ステロールエステル、ステロール配糖体などに区分することができる (Table IV).

1. ステロール

デ(ス)メチル-, モノメチル- およびジメチルステロールを併せて、主なステロールだけで現在少なくとも 60 以上が天然に同定されている。そのほとんどがデスメチルステロールなので、これをたんにステロールと呼ぶことも多い。ステロールは、自然界で、スクアレンが閉環し、ある段階を経て、ジメチル-, モノメチル- そしてデスメチルステロールの順に生成される。具体的な大すじとしては、スクアレン C₃₀ から、光合成を行わない生物は、ラノステロール C₃₀ を經由して、動物では主としてコレステロール C₂₇ を、また微生物では主としてエルゴステロール C₂₈ をつくり、一方、光合成を行う生物は、シクロアルテノール C₃₀ を経て、高等植物では主としてシトステロール C₂₉、スチグマステロール C₂₉ およびカンベステロール C₂₈ を生ずることが一般に認められている (Fig. 13).

著者らは、多くの農畜産物のステロールを探究し、牛乳、食肉、卵類等で、代表的な動物ステロールであるコレステロールを主要成分として認めたのはもとより、農作物、たとえば米糠では、植物に特徴的なシトステロール、カンベステロールおよびスチグマステロールの 3 成分をはじめ、5-アペナスステロール、コレステロール、7-スチグマステノール、7-アペナスステロールなどの 7 種のデスメチルステロール、少なくとも 3 種のモノメチルステロール (24-メチレン-ロフェノール、シトロスタジエノール

ールおよびオブツシフォリオール)、ならびに少なくとも 4 種のジメチルステロール (24-メチレン-シクロアルタノール、シクロアルテノール、シクロアルタノールおよびシクロプラノール) 等、いずれも生合成のルート上にあるステロール類を認め⁽⁶³⁾、また、麴菌では、微生物に特有とされるエルゴステロールの代りにその同族のブラシカステロールおよびエピステロールの存在を見出した⁽⁶⁴⁾。動植物・微生物を通じて、一般に、天然の主要な成分ステロールが基本的に 5-不飽和ステロイド環の構造をもつことは、生体膜の構築を考察するうえで興味深いことである。

2. ステロールエステル

天然のステロールエステルの酸基には、アシル基、硫酸基などがあるが、長鎖アシル基 (脂肪酸基) をもつものが普遍的である。著者らは、植物、微生物において、デスメチル-, モノメチル- およびジメチルステロールのどれもがアシルエステルをつくり、かつ、その脂肪酸構成はエステル化されたステロール配糖体のそれとは明瞭に異なることを見た⁽⁶³⁻⁶⁵⁾。これは、ステロールとステロール配糖体のエステル化の反応系が同じでないことを示すものであろう。なお、麴菌のアシルステロールについて分子種を精査し、その主要タイプが、リノレオイルエピステロールとリノレオイルブラシカステロールであることを立証した⁽⁶⁶⁾ (Fig. 14).

3. ステロール配糖体

植物・微生物界にステロール配糖体が、モノグリコシル- およびアシルモノグリコシルステロールとして広く存在することはよく知られている。著者らは、穀豆類中に数種の新しいオリゴグリコシルステロールを見出した。たとえば、米穀では、モノグリコシル-, アシルモ

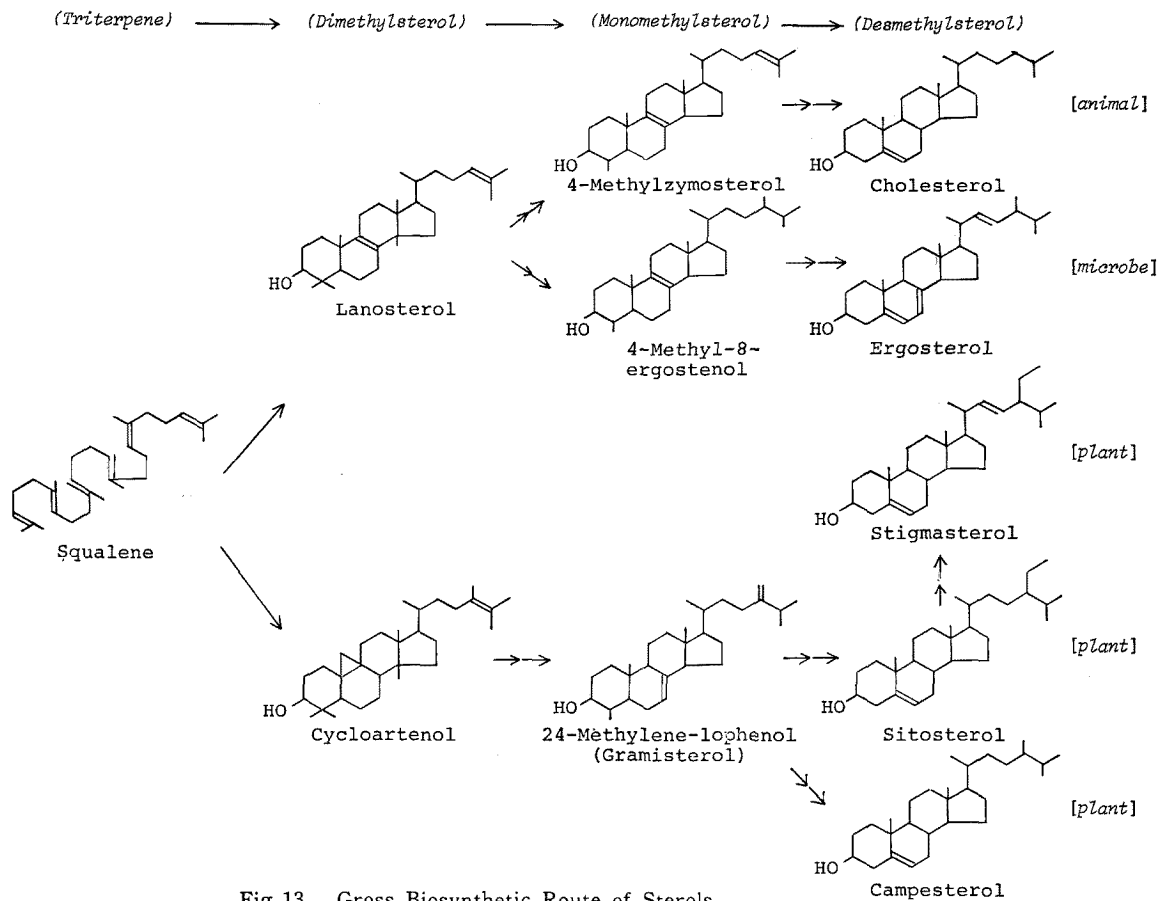


Fig. 13. Gross Biosynthetic Route of Sterols.

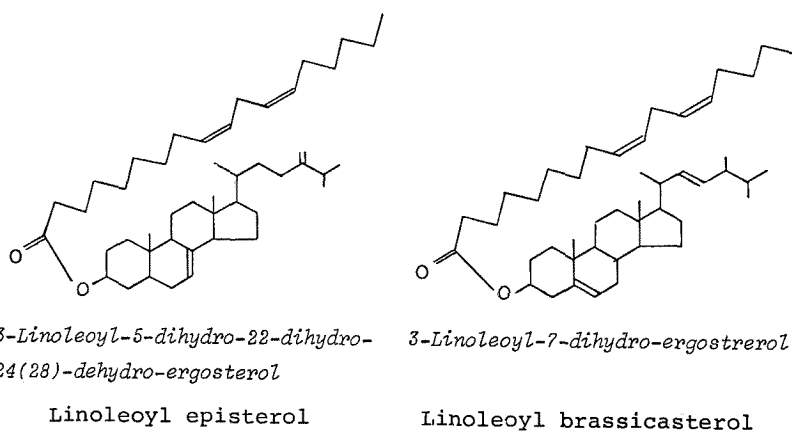


Fig. 14. Principal Species of Acylsterols in *A. oryzae*.

ノグルコシルステロールのほか、従来、未知のオリゴグルコシル（セロビオシル、セロトリオシル、セロテトラオシルおよびセロペンタオシル）シトステロールを代表とするステロールオリゴ配糖体を分離して、それらの

構造を確認することができた⁽⁸⁷⁻⁹⁰⁾ (Fig. 15)。ゲンチオビオシルスピナステロールが茶葉中⁽⁹¹⁾に、また、アシルオリゴグリコシルステロールが植物組織培養中⁽⁹²⁾に、それぞれ存在することが示唆されている。これらのステロ

ール配糖体は、トリテルペノイド配糖体、ステロイド配糖体と並んで、サポニンの新しい一群をなす、ということもできるものである。

4. ステロール脂質の相関

植物のステロール脂質群の分子種の解析において、ステロールとそのエステル間にステリル基の相似性、ステロールエステルとエステル化されたステロール配糖体間にアシル基の不同性、ステロールとステロール配糖体間

にステリル基の類似性と糖基の連続性などがみられる。これらのことから、植物界では、スクアレンが部分閉環してジ-, モノ-およびデスメチルステロールが形成される既知の生合成行程を基本として、ジ-, モノ-およびデスメチルステロールがそれぞれアシル化されて各ステロールエステルを生じ、一方、デスメチルステロールだけがグリコシル化されて配糖体をつくり、これがさらにアシル化され、または糖鎖延長をうけて、後者が新種のオリゴ糖脂質を派生する、かつ、これらの反応は逆方向にも進みうる、という代謝図式を推定することが可能である^(82,82)。Fig. 16 は、この関係を米のステロール脂質について例示したものである。

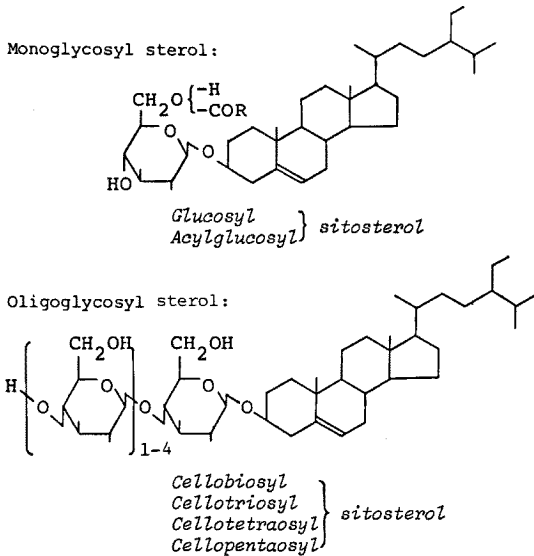


Fig. 15. Sterylglycosides in Rice Grain.

むすび

一般に、油脂を代表とする貯蔵脂質は生体でのエネルギー源、食品でのフレーバー要因等をなし、また、りん脂質、糖脂質、イソプレノイド等を主体とする機能脂質は、さまざまな生(体)膜活動(物質通過、表層反応、酵素系形成、光合成など)や、生理活性(ビタミン、ホルモン、抗生物質、毒素、誘引物質などとしての作用)の発現にあずかっている。これらの脂質のはたらきの分子レベルでのメカニズムは、まだ十分にはわかっていないことのほうが多い。それらを考究するのに、何よりの基盤をなすのは、脂質そのものの分子(種)段階での実態

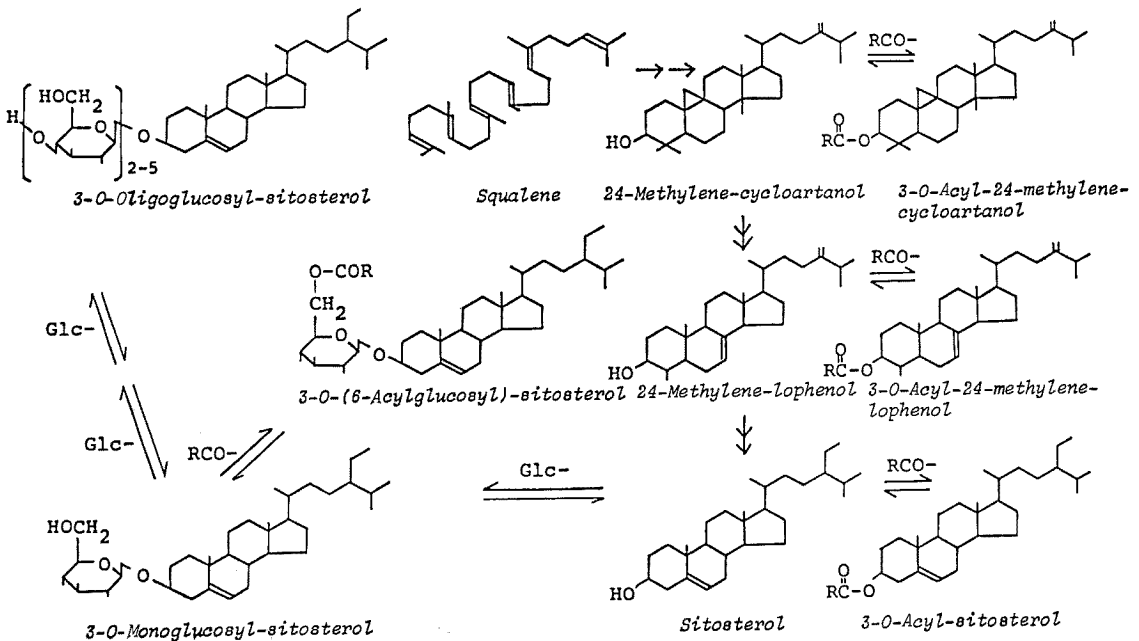


Fig. 16. Potential Metabolic Pathway of Steryl Lipids in Plant.

の掌握であろう。われわれのささやかな基礎研究が、脂質の実相の究明に直接に寄与するのはもとよりのこと、各種の脂質の作用や生物現象の解明に積極的に貢献できることを心から念願してやまない。そして、それらの総合成果が、やがて生物学の発展をもたらし、さらには食品栄養学、農学、医学等への応用、ときには、工学的開発利用にも及んでゆくことを、ひそかに期待するのである。

本稿を、著者の研究初期にご指導くださった故高橋栄治(北大名誉教授)、故安田守雄(北大名誉教授)、カーター、H.E.(イリノイ大学名誉教授)および伊藤信夫(藤女子短期大学元教授)の諸先生に捧げて、謹んで謝恩の念を表わしたいと思う。

この研究の大部分は、帯広畜産大学食品化学(前・生化学)研究室で行われた。研究に共同し協力して下さった旧・現の教室員、学生の人たち、とくに根岸孝教授、伊藤精亮助教授、中野益男助教授、宮沢陽夫博士、および大西正男助手に深甚の謝意を表す。また、研究実施に便宜を与えられた農産化学科および関係学科の教職員・同僚各位に、厚く感謝したい。なお、研究の遂行にあたり内外の先輩、畏友、同学の方がたから多くのご教示とご助言を賜わり、また各種の学術機関、研究団体等から絶えずご激励とご援助をいただいた。心からお礼を申し上げる次第である。

- (1) M. Kates : "Techniques of Lipidology," North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1972; 山川民夫, 林 陽, 斎藤国彦訳:「脂質研究法」, 東京化学同人, 東京, 1975.
- (2) 山川民夫, 野島庄七編:「脂質の化学」, 東京化学同人, 東京, 1974.
- (3) 野島庄七, 山川民夫編:「脂質の代謝」, 東京化学同人, 東京, 1975.
- (4) 藤野安彦:「脂質分析法」, 学会出版センター, 東京, 1978.
- (5) 日本生化学会編:「生化学データブックⅠ」, 東京化学同人, 東京, 1979, p.781.
- (6) 日本生化学会編:「生化学データブックⅡ別冊(代謝マップ)」, 東京化学同人, 東京, 1980, p.14, 87.
- (7) H. Brockerhoff : *J. Lipid Res.*, **6**, 10(1965); *Lipids*, **6**, 942 (1971).
- (8) C. Litchfield : "Analysis of Triglycerides," Academic Press, New York, 1972.
- (9) T. Miyazawa, S. Ito and Y. Fujino : *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, **21**, 137 (1975).
- (10) 藤野安彦, 間野康男: 栄養と食糧, **25**, 472 (1972).
- (11) 坂田澄雄, 間野康男, 藤野安彦: 栄養と食糧, **26**, 75 (1973).
- (12) T. Miyazawa, H. Tazawa and Y. Fujino : *Cereal Chem.*, **55**, 138 (1978).
- (13) Y. Fujino : *Cereal Chem.*, **55**, 559 (1978).
- (14) 伊藤精亮, 藤野安彦: 農化, **48**, 319 (1974).
- (15) 宮沢陽夫, 藤野安彦: 農化, **50**, 169 (1976).
- (16) T. Miyazawa and Y. Fujino : *J. Food Sci.*, **43**, 98 (1978).
- (17) T. Miyazawa, Y. Yoshino and Y. Fujino : *J. Sci. Food Agric.*, **28**, 889 (1977).
- (18) R. A. Bomstein : *Biochem. Biophys. Commun.*, **21**, 49 (1965).
- (19) R. M. C. Dawson, N. Clarke and R. H. Quarless : *Biochem. J.*, **14**, 265 (1969).
- (20) Y. Fujino and S. Sakata : *Agric. Biol. Chem.*, **36**, 2583 (1972).
- (21) 伊藤精亮, 藤野安彦: 農化, **46**, 319 (1972).
- (22) Y. Fujino and S. Sakata : *Cereal Chem.*, **50**, 379 (1973).
- (23) Y. Kondo, S. Ito and Y. Fujino : *Agric. Biol. Chem.*, **38**, 2549 (1974).
- (24) 伊藤精亮, 岡田周三, 藤野安彦: 農化, **48**, 431 (1974).
- (25) 宮沢陽夫, 藤野安彦: 農化, **52**, 37 (1978).
- (26) T. Miyazawa and Y. Fujino : *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 1979 (1978).
- (27) Y. Fujino and T. Miyazawa : *Biochim. Biophys. Acta*, **572**, 442 (1979).
- (28) S. Ito and Y. Fujino : *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 1181 (1980).
- (29) T. Galliard : *Biochem. J.*, **115**, 335 (1969).
- (30) D. E. Webster and S. B. Chang : *Plant Physiol.*, **44**, 1523 (1969).
- (31) 平山 修, 松田英幸: 農化, **47**, 371 (1973).
- (32) Y. Fujino, T. Miyazawa, M. Ohnishi, N. Kuroda and S. Ito : "Seminar on Metabolism and Functions of Lipids in Higher Plants," organized by M. Yamada and P. K. Stumpf, U.S.-Japan Co-operative Science Program, Tokyo, 1976, p.88.
- (33) 山田晃弘:「植物生理学」, 第3巻, 旭 正編, 朝倉書店, 東京, 1981, p.113.
- (34) Commission of Biochemical Nomenclature : "The Nomenclature of Lipids," IUPAC-IUB, 1976, cited in *Lipids*, **12**, 455 (1977).
- (35) H. E. Carter and Y. Fujino : *J. Biol. Chem.*, **221**, 879 (1956).
- (36) Y. Fujino and I. Zabin : *J. Biol. Chem.*, **237**, 2069 (1962); *Agric. Biol. Chem.*, **26**, 267 (1962).
- (37) Y. Fujino and M. Nakano : *Agric. Biol. Chem.*, **34**, 974 (1970).
- (38) Y. Fujino and M. Nakano : *Biochim. Bio-*

- phys. Acta*, **239**, 273 (1971).
- (39) M. Nakano and Y. Fujino : *Biochim. Biophys. Acta*, **296**, 457 (1973).
- (40) Y. Fujino and M. Nakano : *Agric. Biol. Chem.*, **37**, 2429 (1973).
- (41) P. E. Braun and E. E. Snell : *J. Biol. Chem.*, **243**, 3775 (1968).
- (42) W. Stoffel, D. LeKim and G. Sticht : *Z. Physiol. Chem.*, **349**, 664 (1968).
- (43) A. J. Polito and C. C. Sweeley : *J. Biol. Chem.*, **246**, 4178 (1971).
- (44) R. K. Hammond and C. C. Sweeley : *J. Biol. Chem.*, **248**, 632 (1973).
- (45) 藤野安彦 : 「脂質の代謝」, 野島庄七, 山川民夫編, 東京化学同人, 東京, 1975, p.110.
- (46) Y. Fujino and T. Fujishima : *J. Dairy Res.*, **39**, 11 (1972).
- (47) 大西正男, 伊藤精亮, 藤野安彦 : 脂質生化学研究, **22**, 379 (1980).
- (48) Y. Fujino and M. Ohnishi : *Biochim. Biophys. Acta*, **486**, 161 (1977).
- (49) Y. Fujino and S. Ito : *Biochim. Biophys. Acta*, **231**, 242 (1971).
- (50) Y. Fujino and H. Momma : *J. Food Sci.*, **36**, 969 (1971).
- (51) Y. Kondo, M. Nakano and Y. Fujino : *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 719 (1955).
- (52) 大西正男, 藤野安彦 : 農化, **49**, 205 (1975).
- (53) M. Ohnishi and Y. Fujino : *Agric. Biol. Chem.*, **40**, 1419 (1976).
- (54) Y. Fujino and M. Ohnishi : *Chem. Phys. Lipids*, **17**, 275 (1976).
- (55) M. Ohnishi and Y. Fujino : *Agric. Biol. Chem.*, **45**, 1283 (1981).
- (56) Y. Fujino, S. Yamabuki, T. Negishi and S. Ito : *Jpn. J. Zootech. Sci.*, **39**, 481 (1968).
- (57) 藤野安彦, 山吹佐和子, 伊藤精亮, 根岸 孝 : 農化, **43**, 712 (1969).
- (58) 藤野安彦, 佐伯 徹, 伊藤精亮, 根岸 孝 : 日畜会報, **40**, 349 (1969).
- (59) Y. Fujino, M. Nakano and T. Saeki : *Agric. Biol. Chem.*, **34**, 442 (1970).
- (60) Y. Fujino : *J. Biochem.*, **39**, 45 (1952).
- (61) G. Marinetti, J. F. Berry, G. Rouser and E. Stotz : *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 313 (1953).
- (62) Y. Fujino and T. Negishi : *Nature*, **184**, 818 (1959).
- (63) 門間偉峯, 根岸 孝, 藤野安彦, 山吹佐和子 : 栄養と食糧, **24**, 37 (1971).
- (64) M. Nakano, S. Ito and Y. Fujino : *Agric. Biol. Chem.*, **36**, 500 (1972).
- (65) 門間偉峯, 中野益男, 藤野安彦 : 日畜会報, **43**, 198 (1972).
- (66) S. Ito and Y. Fujino : *Can. J. Biochem.*, **51**, 957 (1973).
- (67) Y. Fujino, S. Sakata and M. Nakano : *J. Food Sci.*, **39**, 471 (1974).
- (68) T. Miyazawa, S. Ito and Y. Fujino : *Agric. Biol. Chem.*, **38**, 1387 (1974).
- (69) M. Ohnishi, M. Nakano and Y. Fujino : *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 743 (1975).
- (70) Y. Fujino and M. Ohnishi : *Biochim. Biophys. Acta*, **486**, 161 (1977).
- (71) T. Hori, M. Sugita and H. Shimizu : *Biochim. Biophys. Acta*, **665**, 170 (1981).
- (72) Y. Fujino and M. Ohnishi : *Proc. Jpn. Acad.*, **58B**, 36 (1982).
- (73) Y. Fujino and M. Ohnishi : *Proc. Jpn. Acad.*, **58B**, 32 (1982).
- (74) H. E. Carter, D. R. Strobach and J. N. Hawthorne : *Biochemistry*, **8**, 383 (1969).
- (75) T. C. Hsieh, R. L. Lester and R. A. Laine : *J. Biol. Chem.*, **256**, 7747 (1981).
- (76) 小嶋道之, 内藤雅之, 伊藤精亮, 藤野安彦 : 日本農芸化学会昭和 56 年度大会講演要旨集, 1981, p.481.
- (77) Y. Fujino and S. Ito : *Biochim. Biophys. Acta*, **152**, 627 (1968).
- (78) Y. Fujino and M. Nakano : *Biochem. J.*, **113**, 573 (1969).
- (79) 中野益男, 藤野安彦 : 農化, **43**, 793 (1969).
- (80) Y. Fujino, M. Nakano, T. Negishi and S. Ito : *J. Biol. Chem.*, **243**, 4650 (1968).
- (81) J. T. Bernert, Jr. and M. D. Ullman : *Biochim. Biophys. Acta*, **666**, 99 (1981).
- (82) 藤野安彦 : 日本農芸化学会昭和 57 年度大会講演要旨集, 東京, 1982, p.652.
- (83) N. Kuroda, M. Ohnishi and Y. Fujino : *Cereal Chem.*, **54**, 997 (1977).
- (84) Y. Fujino and M. Ohnishi : *Lipids*, **14**, 663 (1979).
- (85) T. Miyazawa, S. Ito and Y. Fujino : *Cereal Chem.*, **51**, 623 (1974).
- (86) M. Ohnishi and Y. Fujino : *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 681 (1980).
- (87) M. Ohnishi and Y. Fujino : *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 2423 (1978).
- (88) Y. Fujino and M. Ohnishi : *Biochim. Biophys. Acta*, **574**, 94 (1979).
- (89) Y. Fujino and M. Ohnishi : *Proc. Jpn. Acad.*, **55B**, 243 (1979).
- (90) M. Ohnishi and Y. Fujino : *Phytochemistry*, **20**, 1357 (1981).
- (91) I. Khanna, R. Seshardi and T. R. Seshardi : *Phytochemistry*, **13**, 199 (1974).
- (92) S. S. Radwan, F. Spender, H. K. Mangold and E. J. Staba : *Chem. Phys. Lipids*, **14**, 72 (1975).