

油脂・脂質

▶ 油脂

脂肪酸とグリセリンのエステル、すなわちトリグリセリドの構造をもつ物質で、天然の生物界に広く存在し、生物の主要成分となっている。

天然油脂は、その出所から植物油脂と動物油脂に、室温での状態から液体のものを脂肪油(または脂油)、固体のものを脂肪と分類される。

天然油脂中に存在する脂肪酸には、炭素原子数4個の酪酸から、24個のリグノセリン酸に至る飽和脂肪酸と、各種の不飽和脂肪酸がある。

飽和脂肪酸では、 C_{16} のパルミチン酸と C_{18} のステアリン酸が大部分を占めている。

不飽和脂肪酸には C_{18} のものが多く、オレイン酸 $C_{17}H_{33}COOH$ 、リノール酸 $C_{17}H_{31}COOH$ 、リノレン酸 $C_{17}H_{29}COOH$ などがある。

その他の不飽和脂肪酸では、魚油中のイワシ酸 $C_{21}H_{33}COOH$ 、ひまし油中のリシノール酸 $C_{17}H_{33}OCOOH$ 、きり油中のエレオステアリン酸 $C_{17}H_{29}COOH$ などがある。

オレイン酸	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
リノール酸	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$
リノレン酸	$CH_3(CH_2CH=CH)_3(CH_2)_7COOH$
イワシ酸	$CH_3CH_2(CH_2CH=CH)_3\{(CH_2)_2CH=CH\}_2(CH_2)_2COOH$
リシノール酸	$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$
エレオステアリン酸	$CH_3(CH_2)_3(CH=CH)_3(CH_2)_7COOH$

天然油脂には、グリセリドのほかに、少量の遊離脂肪酸、複合脂質、ステリン類、ビタミン類、炭化水素、色素などが含まれている。

油脂の代謝

油脂のトリグリセリドは、小腸内で酵素リパーゼによって脂肪酸とグリセリンに加水分解される。そして、胆汁酸塩、脂肪酸、ジグリセリド、モノグリセリドなどの混合物ができ、これらが未分解の油脂の乳化促進剤として働き、乳化された油脂は腸壁から吸収される。

体内の脂肪の代謝では、まず脂肪酸とグリセリンに加水分解される。グリセリンは、トリオースリン酸(ホスホジヒドロキシアセトン、3-ホスホグリセリンアルデヒド)を経てピルビン酸になり、TCA回路(クエン酸回路)に入っていく。

脂肪酸は、いわゆる β 酸化によって、 $-COOH$ 基に対して β の位置の炭素原子のところが切れ、アセチル補酵素が順次に生成し、TCA回路に入って代謝され、最後には二酸化炭素と水になる。炭水化物、脂肪、アミノ酸の相互移行も、TCA回路がなかだちとなって行われる。

▶硬化油

不飽和脂肪酸の脂肪油に、還元ニッケルなどを触媒として、水素を反応させ、固体状の脂肪に変えたものをいう。その主成分は硬化度により異なるが、普通、飽和脂肪酸やイソオレイン酸のグリセリドである。硬化油の融点は、その不飽和度に関係する。これらは、食品、セッケンなどに用いられる。また、硬化条件により選択的に水素と反応させると、イソオレイン酸に富む半硬化油が得られ、特に大豆油、綿実油、落花生油のそれはマーガリン原料としてすぐれている。

▶乾性油と不乾性油

植物油は、その乾燥性の強弱により、一般に乾性油、半乾性油、不乾性油に分けられる。乾燥性は、油脂の脂肪酸中に二重結合を多く含むほど強くなる。

- (1) **乾性油** ヨウ素価 130 以上の植物油をいう。薄膜にして空气中に放置すると、比較的短時間に固化乾燥する。塗料として利用され、亜麻仁(あまに)油、荏油(えの), 桐(きり)油などがこれに含まれる。
- (2) **半乾性油** ヨウ素価 100~130 の植物油をいう。やや乾燥性がある。食用、セッケン製造などに用いられ、胡麻油、菜種油、綿実油、大豆油などがこれに含まれる。
- (3) **不乾性油** ヨウ素価 100 以下の植物油をいう。乾燥性が弱く、固化しない。食用、セッケン、化粧品などの製造に用いられる。椿油、オリーブ油、蓖麻子(ひまし)油などがこれに含まれる。

油脂

グリセリンと 3 分子の脂肪酸が作るエステル(トリグリセリド)を油脂という。解離基を持たないため中性脂肪(neutral fat)といい、リン酸や糖を持たないため単純脂質(simple lipid)に分類される。グリセリンのモノエステル(モノグリセリド)やジエステル(ジグリセリド)も中性脂肪に含まれる。一般に、室温で固体の油脂を脂肪または固体脂、液体の油脂を脂肪油という。このため、油脂の英訳は fat and oil または oil and fat (化学辞典) となっている。

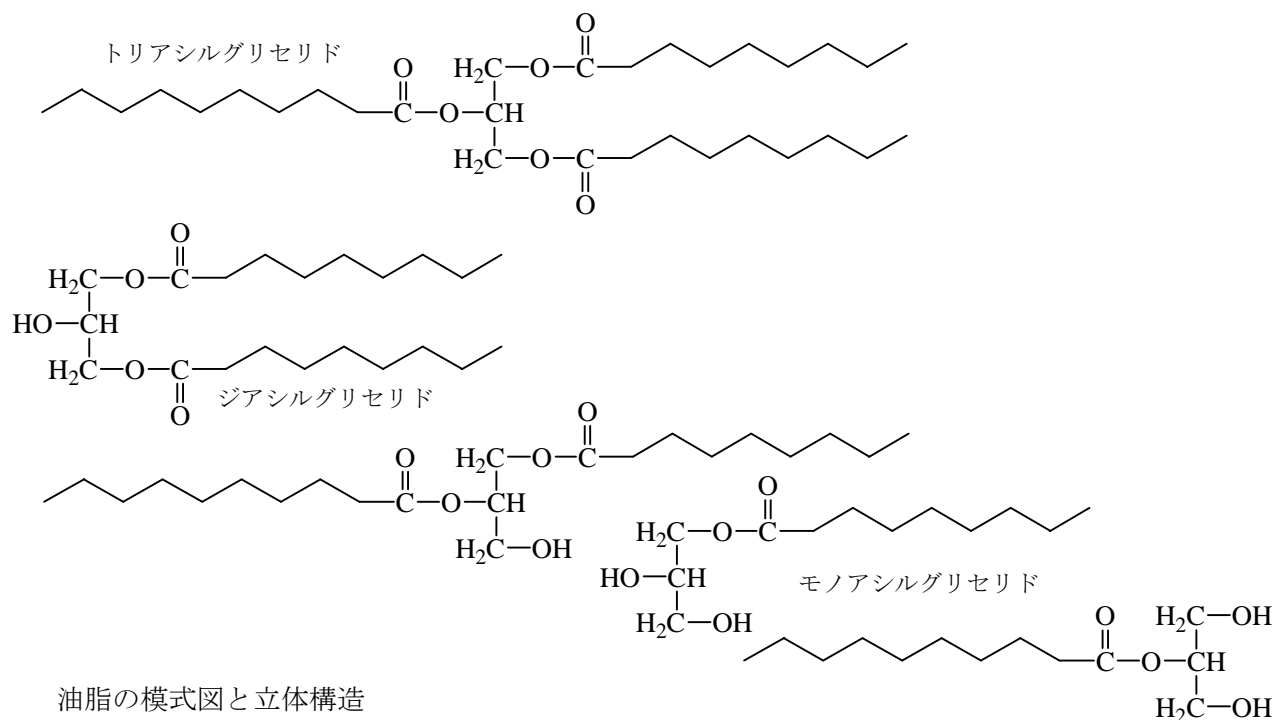
植物油(オリーブ油、紅花油、大豆油など)はオレイン酸、リノール酸を多く含み液体である。牛脂(ヘット)、豚脂(ラード)にはパルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸を相対的に多く含むため固体であり、鯨やイルカなどの水生動物の油脂は不飽和脂肪酸(エイコペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸など)を多く含むため液体である。ヤシ油と牛乳脂は炭素数 12 以下の低級脂肪酸を含むため、低級脂肪酸の供給源となっている。

油脂は動物のからだの中で一番エネルギーを蓄えている物質である。食物としての乾燥質量あたりのエネルギーは、糖質やタンパク質の約 2 倍である。これは、脂肪は炭水化物に比べて、還元されている(酸化されていない)ためである。実際のところ、糖質やタンパク質は水と水和して存在しており、脂肪はほとんど水和しないため、湿重量あたりの比は約 6 倍といわれている。

食物の乾燥質量1gあたりのエネルギー	
糖質	16 kJ
タンパク質	17 kJ
脂肪	37 kJ

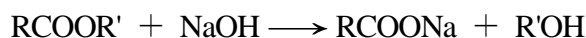
動物体内でグルコースはグリコーゲンとなって肝臓や筋肉中に蓄えられるため、貯蔵量には限界がある。たとえば、ヒトでは、肝臓では蓄えられているグリコーゲンをグルコースに分解し、他の組織で消費するグルコースを供給している。ヒトが24時間絶食すると、肝臓のグリコーゲンはなくなるといわれている。

脂肪は、からだのあちこちの組織にある脂肪細胞や脂肪組織に蓄えられており、ほとんど無制限に蓄えられている。一般的なヒトの場合、脂肪の量はグリコーゲン約50倍に相当する。



◆油脂の加水分解

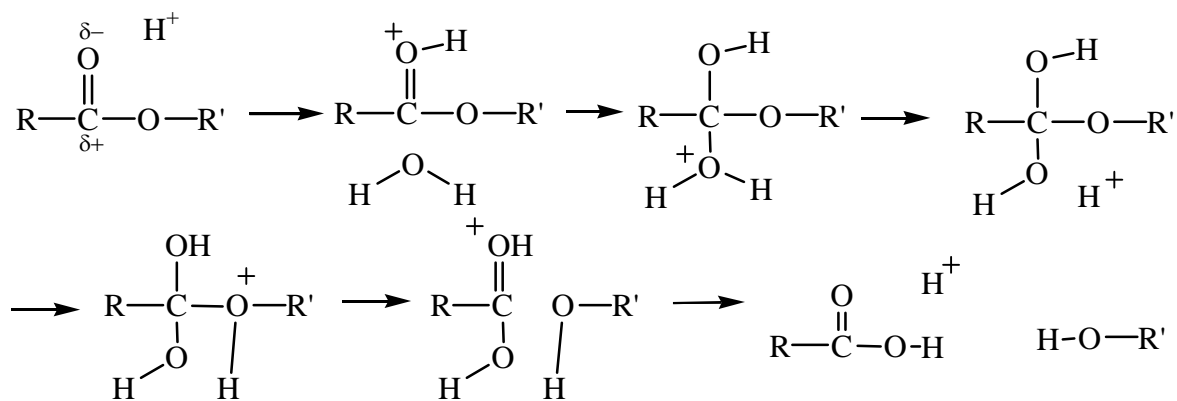
油脂の加水分解は、エステル結合の酸または塩基触媒、酵素による加水分解として理解できる。塩基触媒によるケン化について化学Iの教科書では次のような反応式を書いている。



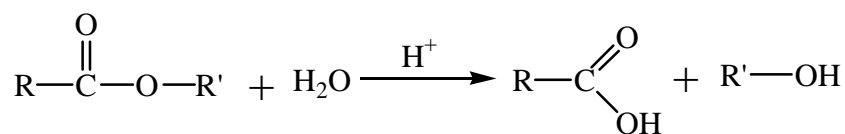
この式では、OHがR'と結合してアルコールに取り込まれているように見える。実際にはOHはカルボニル炭素と結合し、エステル結合の-Oがアルコール中に移っている。

油脂のケン化ではグリセリンと3分子の脂肪酸に分解されるが、リパーゼなどの酵素による油脂の加水分解では、グリセリンの2級ヒドロキシ基のエステル結合が残ったモノアシルグリセリドと2個の脂肪酸に加水分解され、体内に吸収されることもある。

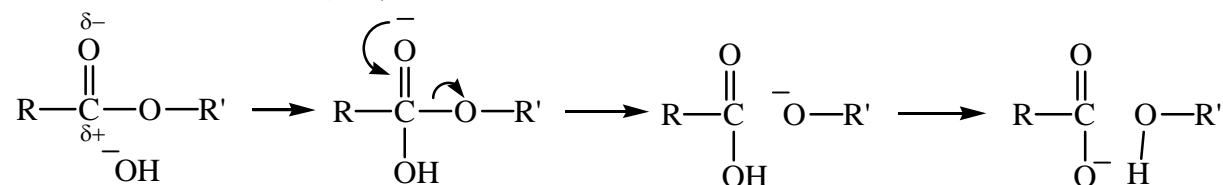
●酸触媒による加水分解



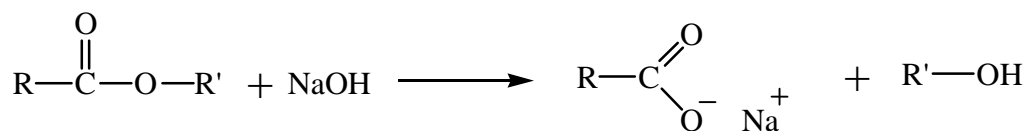
●酸触媒による加水分解を一つにまとめた反応式



●塩基触媒による加水分解



●水酸化ナトリウムによるケン化をまとめた反応式

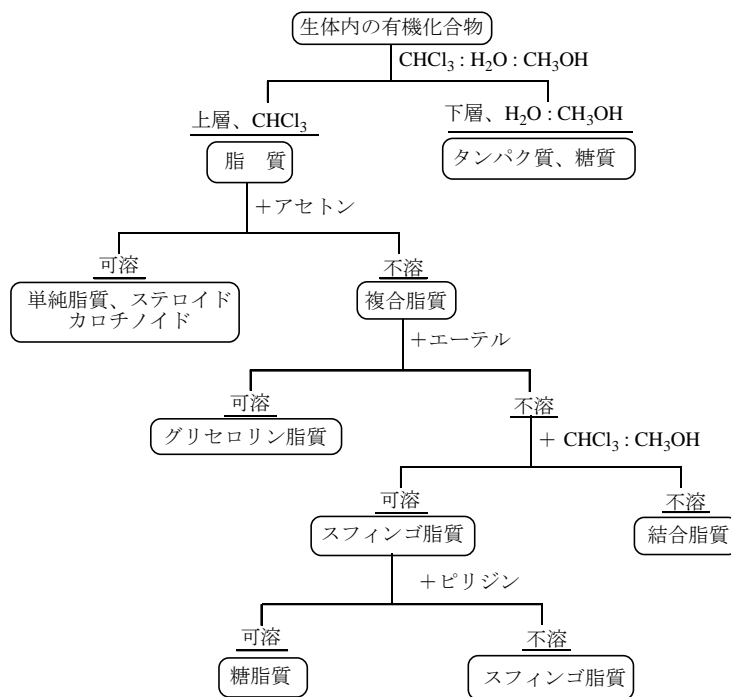


水酸化ナトリウムによるケン化では、一見OH⁻がアルコールと結合しているように誤解するが、上記のような反応過程を考えると、エステル結合のO原子が、アルコールのヒドロキシ基になっているのが判る。

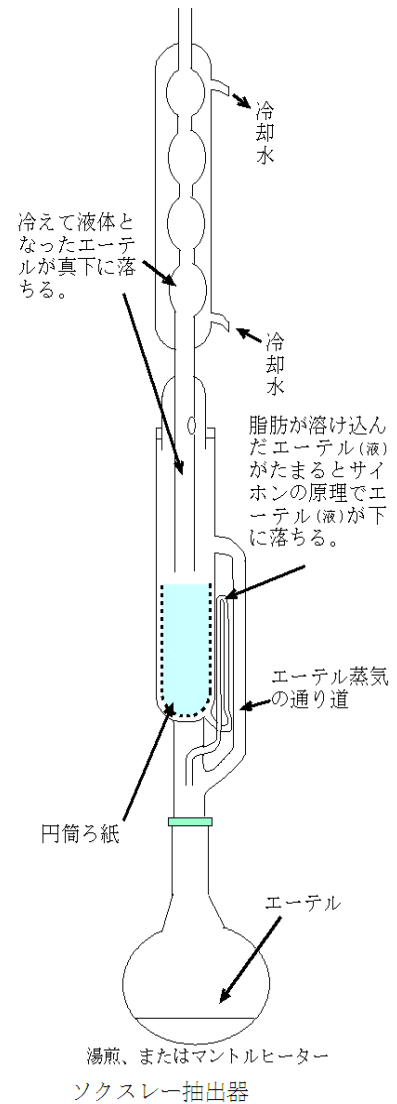
脂質

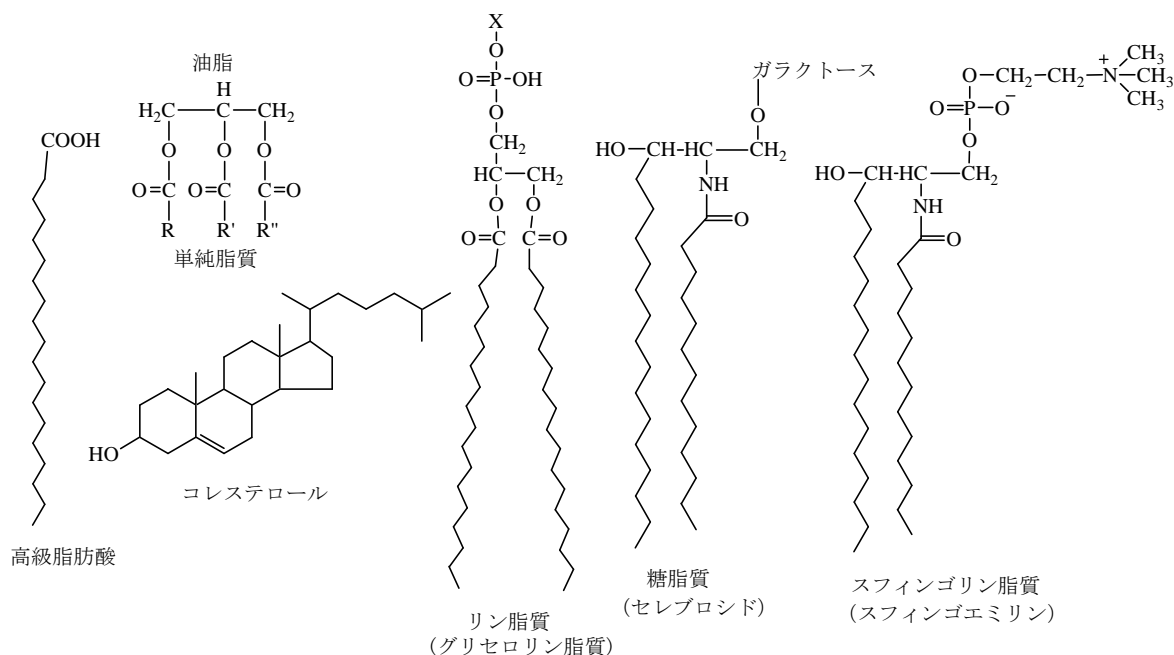
生命体を構成するタンパク質や糖類とともに重要な物質として脂質がある。脂質は、生体を構成する物質のうち、水に不溶でクロロホルムやエーテルなどの有機溶媒に溶ける一群の物質である。このとき利用される器具にソクスレー抽出器がある。

脂質は、脂肪酸を主構成成分とし、単純脂質、複合脂質などに分類される。単純脂質としては、油脂、ロウなどがある。また複合脂質としてはリン脂質、糖脂質などがある。



生体内物質の分離





◆脂肪酸

天然の油脂を構成する脂肪酸は、直鎖で炭素数が偶数個から成り、特に炭素数 16 と 18 の高級脂肪酸が最も多い。C=C を全く含まない脂肪酸を飽和脂肪酸、含むものを不飽和脂肪酸という。
















飽和脂肪酸は棒状であるので、結晶中で分子は配列しやすく融点が高い。パルミチン酸(分子量 256.43, 融点 63°C, 沸点 360°C), ステアリン酸(分子量 284.48, 融点 70.5°C, 沸点 383°C)と分子量に近いアルカンの融点の差を比べてみるとオクタデカン C₁₈H₃₈(分子量 254.5, 融点 28.18°C, 沸点 217), イコサン C₂₀H₄₂(分子量 282.6, 融点 36.8°C, 沸点 343°C)であり、分子量 260 付近では炭素数が 2 異なると、融点がほぼ 7~8°C異なる。

分子量に近い化合物の沸点, 融点

分類	化合物	示性式	分子量	融点 (°C)	差	沸点 (°C)	差
飽和炭化水素	オクタデカン	C ₁₈ H ₃₈	254.5	28.2	8.6	317	26
	イコサン	C ₂₀ H ₄₂	282.6	36.8		343	
飽和脂肪酸	パルミチン酸	C ₁₅ H ₃₁ COOH	256.4	63.0	7.5	360	23
	ステアリン酸	C ₁₇ H ₃₅ COOH	284.5	70.5		383	

さらに、融点、沸点は分子量より分子の立体構造の方が影響している。炭化水素鎖中の二重結合でシス型に折れ曲がることにより配向性が悪くなり、融点が大きく下がる。

脂肪酸の構造と種類

炭素数	二重結合数	構造	日本語名	融点 / °C
12	0		ラウリン酸	44.2
14	0		ミリスチン酸	53.9
16	0		パルミチン酸	63.1
18	0		ステアリン酸	69.6
20	0		アラキジン酸	76.5
22	0		ベヘン酸	81.5
24	0		リグノセリン酸	86.0
16	1		パルミトレイン酸	-0.5
18	1		オレイン酸	13.4
18	2		リノール酸	-0.5
18	3		α -リノレン酸	-11.0
18	3		γ -リノレン酸	常温で液体
20	4		アラキドン酸	-49.5
20	5		エイコサペンタエン酸 (EPA)	-54.1
22	6		ドコサヘキサエン酸 (DHA)	-44.3

脂肪酸にはヒトや動物の生体中で合成できないものがあり、それらを必須脂肪酸という。リノール酸、 γ -リノレン酸、およびアラキドン酸を必須脂肪酸ということが多いが、最近では α -リノレン酸、エイコサペンタエン酸(EPA)、ドコサヘキサエン酸(DHA)を含むこともある。

◆脂質の機能

脂質の機能には大きく分けて二つある。一つはエネルギー物質として中性脂肪(トリグリセリド)が脂肪細胞などに貯蔵されていることである。もう一つは、リン脂質などが細胞膜の主構成成分であることである。

中性脂肪と異なりリン脂質などは、疎水性基と親水性基をもち界面活性剤として働くことができる両親媒性物質である。そのため、リン脂質はある程度の濃度以上で条件がそろえば二分子膜小胞体=リポソーム(liposome)を形成する。このとき生じるリン脂質二分子膜は、厚さ5~6nmの安定な膜である。リポソームには、作り方によって二分子膜が、薄い水層をはさんで何重にも重なった多重膜リポソームができる。これに超音波を照射すると単一膜リポソーム(脂質二分子膜小胞体)になる。

二分子膜は、電子顕微鏡による形態観察や、熱的特性の観測などから、熱的特性として、ゲル(結晶)-液晶相転移現象(肉の脂身を温めると半透明になるような現象)、側方への拡散による相分離(平面内の分子流動性)、およびフリップフロップ(二分子膜での上下方向の移動)がある。リン脂質では、フリップフロップは側方拡散より遅い運動であることが知られている。

これらのことから脂質二分子膜は柔らかく膜内で流動性があることがわかる。生体膜が内側と外側を分けるだけでは生きた細胞の膜ではない。細胞膜にはいろいろなタンパク質が埋め込まれ、タンパク質が細胞の内から外、外から内への物質輸送やシグナルの伝達などの役割を果たしていることが知られている。これらの性質をふまえた生体膜のモデルとして Singer-Nicolson の流動モザイクモデルが有名である。

