

共役トリエン酸エステルの酸化と酸化防止

谷保 諒^{*1}, 山本 幸弘^{*2}, 原 節子^{*3}

Oxidation and anti-oxidation of conjugated trienoic fatty acid methyl ester

Ryo TANIYASU^{*1}, Yukihiro YAMAMOTO^{*2}, and Setsuko HARA^{*3}

ABSTRACT : Although conjugated fatty acids are paid much attention to their interesting physiological properties such as anticancer, anti-arteriosclerosis, anti-hypertension activities, loss in body fat etc, there is few information on their oxidation behaviors. In the present work, the oxidation behavior of conjugated linolenic acid methyl ester (CLN-Me) was compared with corresponding non-conjugated α -linolenic acid methyl ester (LN-Me) under the various oxidation conditions and the antioxidative activities of some radical scavenging antioxidants, such as tocopherol (Toc), sesamol (SE), propyl gallate (PG) and epigallocatechin gallate (EGCG), for CLN-Me were evaluated.

Under the oxidation tests at 5, 30 and 150°C, the oxidation behaviors of CLN-Me were shown to be different from those of LN-Me. The CLN-Me was considered to form not only hydroperoxides that is main products of LN-Me but also cyclic peroxides at primary oxidation stage. In thermal oxidation at 150°C, polymerization reaction might be prior to decomposition reaction, owing to form a large quantity of more polymerized products in CLN-Me.

The productions of peroxides, decomposition compounds and polymeric compounds from CLN-Me by oxidation were able to be prevented by the addition of Toc, SE, PG and EGCG, and EGCG showed the strongest antioxidant effect for CLN-Me as same as for LN-Me based on the highest radical scavenging ability among these antioxidants.

Keywords : conjugated linolenic acid, α -linolenic acid, autoxidation, thermal oxidation, anti-oxidation

(Received September 12, 2012)

1. 緒 論

近年、生活習慣病の発症予防に対する食品中の各種機能性成分の有効性が注目されている¹⁾。日本人の総摂取エネルギーの約 1/4 を占める脂質についても、エネルギー源や必須脂肪酸の供給源としての役割に加えて、生体内における種々の生理機能が明らかとなり、脂質の摂取量のみならず脂質を構成する脂肪酸の種類が重要であることが認識されるようになった^{2) 3)}。一般の食用動植物油脂に含まれる多価不飽和脂肪酸はその殆どがリノール酸や α -リノレン酸に代表されるように二重結合が非共役型(-CH=CH-CH₂-CH=CH-)であるのに対し、共役脂肪酸とは二重結合が共役型(-CH=CH-CH=CH-)である多価不飽和脂肪酸の総称である。共役脂肪酸として、最初に注目されたものが主に反芻動物の肉や乳製品の脂肪に少量含まれている共役ジエン構造を有する共役リノール酸

(CLA) であり^{4), 5)}、1979年Parizaらにより皮膚がんに対する抑制作用が報告され^{6), 7)}、その後、脂質代謝改善作用、体脂肪低下作用、抗動脈硬化作用、運動能力向上作用、血圧上昇抑制作用など種々の生理活性を有していることが明らかにされてきた^{8) -12)}。

また、共役トリエン構造を持った共役リノレン酸 (CLN) として、 α -エロステアリン酸 (図1) はキリ油では構成脂肪酸の約 75% を占め、さらに東南アジア、西アジアを中心に世界各国で生産されているニガウリ、世界各国で飲料、ジャムなどに利用されているザクロおよび漢方薬の原料であるキササゲなどの植物油にも 30~70% 程度含まれており^{13), 14)}、CLA よりもさらに強い抗がん作用や体脂肪燃焼作用等の生理機能を示すことが報告されている^{15), 16)}。



図1 α -エロステアリン酸

*1 : 理工学研究科物質生命コース修士課程修了生

*2 : 理工学部助教

*3 : 理工学部教授 (shara@st.seikei.ac.jp)

このように、共役脂肪酸は種々の生理活性を有するため、健康補助食品や医薬品への応用が期待されているが、CLAもCLNも二重結合を2つまたは3つ含む多価不飽和脂肪酸であるため、その使用に際してはその酸化安定性が問題となり、適切な酸化防止法の開発が求められている。しかし、共役脂肪酸は、リノール酸や α -リノレン酸のような二つの二重結合に挟まれた活性メチレン基を持つ非共役型多価不飽和脂肪酸とはかなり異なる酸化挙動を示すことがこれまでに示唆されている¹⁷⁾。すなわち、BrauerらやKummerowらはCLNの酸化においては酸素吸収量に比例して共役トリエンが減少し、共役ジエンが増加すること、またCLAエステルでは共役ジエンが酸素吸収量に比例して消失することを見出し、酸素が二重結合へ直接付加することを示唆している¹⁸⁾。Lunaらは、CLAでは酸化一次生成物であるヒドロペルオキシドの生成は非常に少ないのに対して、3量体以上の重合物を形成しやすいことを報告している¹⁹⁾。またHamalainenらは、CLAは二重結合付近の水素ラジカルが引き抜かれることから酸化が進むことと、トコフェロール(Toc)の存在により酸化が防止されることを示している²⁰⁾。

当研究室では、これまでに久下らが平均不飽和度がほぼ等しい共役脂肪酸含有油脂(CLN-TAG)と非共役脂肪酸含有油脂(LN-TAG)の酸化挙動を非水系および乳化系で比較し、CLN-TAGはLN-TAGよりヒドロペルオキシドを生成しにくいのに対し、分解物、極性化合物および重合物は生成しやすいことを明らかにしている^{21),22)}。また、関田らは、CLN-TAGにもLN-TAG同様に、Toc、セサモール(SE)、エピガロカテキンガラート(EGCG)、ケルセチンなどのラジカル捕捉型酸化防止剤による酸化防止効果が認められ、ラジカル消去能が高い程、CLN-TAGに対する酸化防止効果が顕著であったと報告している²³⁾。さらにこれまでの研究においてはキリ油など共役脂肪酸含有天然油脂を実験試料として用いていたが、その酸化挙動に対しては共役脂肪酸含有率、脂肪酸組成のみならずTAG分子種組成も影響することが報告されている²⁴⁾。

そこで本研究では、これまでの研究結果をより詳細に解明することを目的として、 α -エレオステアリン酸含有油脂であるキリ油と非共役トリエン酸である α -リノレン(LN)酸含有油脂であるアマニ油からCLNおよびLNのメチルエステルであるCLN-MeおよびLN-Meを調製し、TAG分子種や平均不飽和度などの種々の影響因子を排除した実験試料の酸化試験を各種条件下に行うことで、共役脂肪酸の酸化挙動を詳細に追跡した。さらに、共役脂肪酸に対するToc、SE、没食子酸プロピル(PG)およびEGCGなどの酸化防止作用についても検討した。

2. 実験

2.1 試料と試薬

試料として使用したCLN-MeとLN-Meは、林ケミカル(有)製のキリ油とアマニ油を常法によりケン化、酸分解して得た脂肪酸を硫酸触媒下にメチルエステル化した後、真空蒸留によって精製してそれぞれ調製した。また、CLN-MeとLN-Meの脂肪酸組成と性状の代表例を表1に示した。試薬はすべて和光純薬㈱製、SIGMA社製または東京化成工業㈱製の市販の特級または1級試薬をそのまま使用した。

表1 本実験に用いた試料の脂肪酸組成と性状

		CLN-Me	LN-Me
脂肪酸組成 (%)	パルミチン酸	6.0	5.8
	ステアリン酸	3.9	7.4
	オレイン酸	10.2	16.5
	リノール酸	11.1	15.7
	LN	—	54.6
	CLN	68.8	—
平均不飽和度		2.4	2.1
過酸化値 (PV, meq/kg)		0.7	9.2
アニシジン値 (AnV)		31.3	37.0
酸価 (AV)		1.2	1.8
トコフェロール量 (ppm)		0.0	0.0
重合物量 (%)		0.0	0.0

2.2 酸化試験

2.2.1 種々の温度における酸化試験

共役脂肪酸の酸化挙動に及ぼす温度の影響を明らかにするため、常温での自動酸化試験に加えて、非共役脂肪酸の主な酸化第一次生成物であるヒドロペルオキシドの生成・分解を抑制する系である低温での酸化試験およびヒドロペルオキシドの生成・分解を促進する系である高温での酸化試験を行い、これら3種の温度におけるCLN-Meの酸化挙動をLN-Meと下記のように比較した。すなわち、自動酸化試験および低温酸化試験においては内径3cmの試料ビンに試料(CLN-Me, LN-Me)20gを加え、30℃または5℃に静置した。高温酸化試験では100mLナスフラスコに試料20gを入れて150℃に加熱した。

2.2.2 ラジカル発生剤添加系酸化試験

ラジカル反応を促進させた系におけるCLN-Meの酸化挙動を検討するために、ラジカル発生剤である2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩(AAPH)を試料

(CLN-Me, LN-Me)20 g 当たり に 0.1 mmol 添加して酸化試験を行った。なお, AAPHは水溶性であるため, 試料 20 g を内径 3 cmの試料ビンに入れロータリーシェイカーで攪拌 (200 rpm) してO/W型乳液(O/W=3/7)を調製した。また, CLN-Me, LN-Meにおける水素ラジカルの引き抜かれやすさを比較するために, オレイン酸メチル(OA-Me), リノール酸メチル(LA-Me)を同様の酸化試験に供した。

2. 2. 3 フェノール系酸化防止剤添加系酸化試験

ラジカル捕捉型酸化防止剤であるToc (α -Toc:6.8%, β -Toc:0.4%, γ -Toc:70.8%, δ -Toc:22.0%), SE, PG, EGCGをCLN-Me, LN-Meにそれぞれ添加して酸化試験を行い, これらの酸化防止能を評価した。すなわち, 酸化防止剤は試料 20 g に対し, それぞれ 4.3×10^{-5} mol (Toc1000 ppm相当量)を, 全てメタノールに溶解させて添加して十分に攪拌した。さらに完全に脱溶媒した後, 内径 5 cmのシャーレ中で自動酸化し, 経時的に各種酸化度を測定して酸化防止能を評価した。

2. 3 分析

2. 3. 1 過酸化物価 (PV)

各種酸化試験において, ヒドロペルオキシド量を基準油脂分析法記載のPV-電位差滴定法²⁵⁾によって測定した。

2. 3. 2 アニシジン価 (AnV)

各種酸化試験において, 酸化二次生成物である分解物量を基準油脂分析法記載のAnV法²⁶⁾により測定した。

2. 3. 3 重合物量

各種酸化試験において, 酸化二次生成物である重合物量を基準油脂分析法記載のゲル浸透クロマトグラフ法²⁷⁾により測定した。

2. 3. 4 統計処理

PV, AnVおよび重合物量は1試料につき3回ずつ測定

し, 結果はその平均値で示した。なお, 変動係数はいずれの測定値においても 10%以内であることを確認した。また, 各試料間の有意差検定は, Excel統計処理ソフトで多重比較分析を行い, $p < 0.05$ における有意差の有無を評価した。

3. 結果と考察

3. 1 種々の温度における酸化試験

CLN-MeとLN-Meの常温および低温酸化試験におけるPVとAnVの経時変化を図2に示した。

まず, 30°C常温酸化試験におけるCLN-MeとLN-Meを比較してみると, PVにおいてはLN-Meは試験開始直後から4000hまでは急激に上昇して800meq/kg程度まで達したが, その後は低下して試験終了時には400meq/kg程度であった。一方, CLN-Meでは開始時から終了時までPVは少しずつ上昇し, 試験終了時のPVは約300meq/kgであった。AnVにおいてはCLN-Meでは試験開始直後から急激に上昇し, 終了時には2000に達したが, LN-Meでは上昇は小さく終了時は約500であった。このようにCLN-MeとLN-MeではPVとAnVの変化が大きく異なり, CLN-MeとLN-Meの酸化挙動には差のあることが判明した。

次に5°Cにおける低温酸化試験においては, CLN-Me, LN-Me共に30°Cにおける酸化挙動と比較してPVとAnVの上昇が大きく抑制され, 各種酸化生成物の生成速度が低下していることが明らかであった。また, LN-Meにおいて試験開始後のPVの上昇速度は常温に比較して低温下では著しく遅いものの, 上昇が続き, 最終的には1200meq/kgに達したが, AnVは殆ど上昇せず, これらの結果から低温下では生成されたヒドロペルオキシドが分解しにくいことが確認された。一方, CLN-Meにおいて

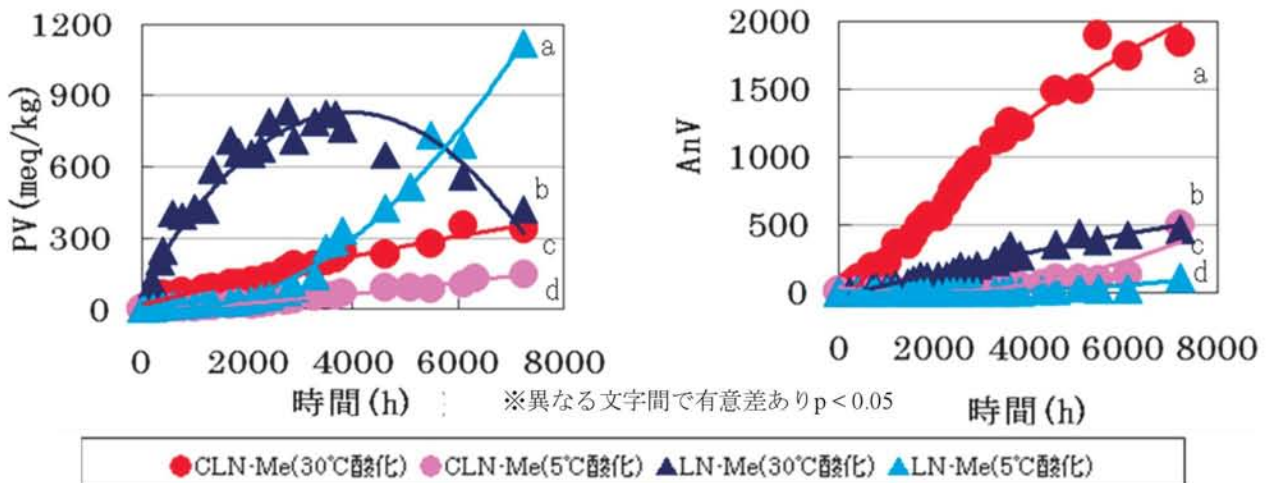


図2 30°Cおよび50°Cの酸化試験におけるCLN-MeとLn-Meの酸化挙動の比較

はPVの上昇は常温に比較して抑制されていたが、LN-Meに比較して温度の影響は見られなかったのに対し、AnVは常温に比較して低温下では顕著に抑制され、分解物の生成に及ぼす温度の影響が明確であった。また、CLN-Meにおいてはヒドロペルオキシドの分解が起こりにくい低温下でもLN-Meに比較してPVは上昇せず、AnVは上昇したことから、カルボニル化合物の生成はヒドロペルオキシドの分解に基づく経路ではなく、ヒドロペルオキシドを経由しない別の経路が示唆された。つまり、CLN-Meでは酸化一次生成物としてヒドロペルオキシドに加えて、PVでは測定されない環状ペルオキシドが生成し、それが開裂してAnVを上昇させていることが推測された。

次に、150°C高温酸化試験における5h後のPV、AnVおよび重合物量についてCLN-MeとLN-Meを比較すると、PVは127.5meq/kg、112.6meq/kg、AnVでは1293.1、546.6、重合物量では19.1%、14.7%となった。高温酸化においてはCLN-MeとLN-MeのPVと重合物量の上昇速度に差は見られず、またAnVの上昇はいずれも常温下と比較してより顕著になり、やはりCLN-Meの方が高い値を示すことが確認された。この結果から、加熱時のCLN-Meの酸化挙動において、ヒドロペルオキシドの生成反応や分解反応だけでなく環状ペルオキシドの生成・分解反応も促進されることが示唆された。

3.2 ラジカル発生剤添加系酸化試験

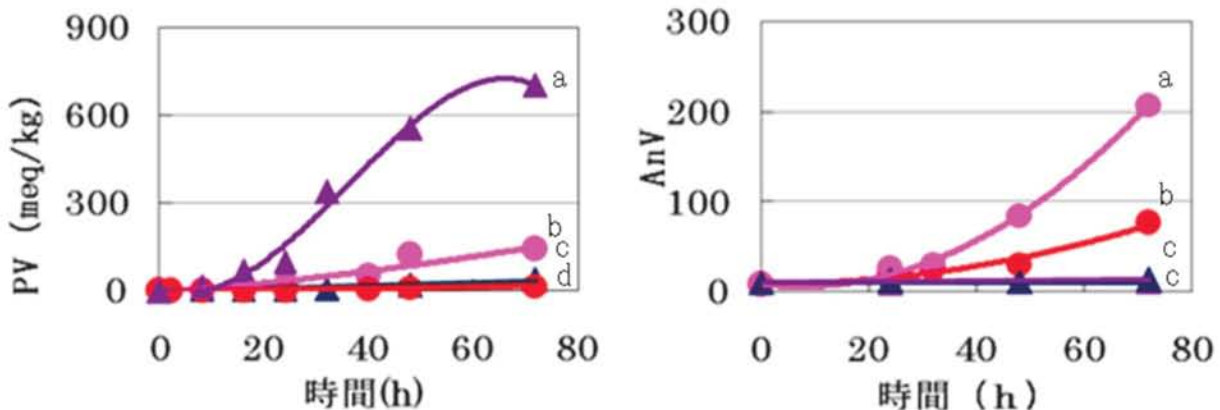
ラジカル発生剤としてAAPHをCLN-MeおよびLN-Me20gに対し、0.1 mmol添加して調製したO/W型乳液(O/W=3/7)を用いて30°Cにおける酸化試験を行い、PVおよびAnVの経時変化を図3に示した。

図3よりAAPH添加LN-MeではPVの上昇が大きく促進されていたのに対し、AnVにおいては添加による上昇は

ほとんど観察されなかった。一方、CLN-Meにおいては酸化試験開始から無添加のCLN-Meと比較してPV、AnV共に上昇が促進され、特にAnVへの影響が顕著であった。このことから、CLN-Meに対してラジカル発生剤はヒドロペルオキシドの生成を促進する作用よりも、生成した環状ペルオキシドをラジカル酸化反応により分解してカルボニル化合物を生成する反応を促進することが示唆された。

次に、リノール酸メチル(LA-Me)およびオレイン酸メチル(O-Me)のAAPH添加系酸化試験におけるPVの経時変化を測定し、CLN-MeとLN-Mと比較した結果、LN-Me>LA-Me>CLN-Me≒O-Meの順でPVの上昇が早いことが観察された。この結果から非共役酸ではその二重結合数に伴って上昇速度が速まること、また、CLN-MeはO-Meとほぼ同じ上昇速度を示すことが観察された。すなわち、CLN-Meはトリエン酸ではあるが共役型であり、活性メチレンがないために、活性メチレン基を2つ持つLN-Meや活性メチレン基を1つ持つLA-Meと比較して水素ラジカルが引き抜かれにくく、活性メチレン基を持たない一価不飽和脂肪酸であるO-Meに相当する酸化速度を示したものと考えられた。

これらの酸化試験の結果から、CLN-Meは図4に示した酸化メカニズムにより酸化が進行すると考察された。すなわち、CLN-Meでは図4の左側の経路のように二重結合のとなりの炭素から水素ラジカルが引き抜かれ、ラジカル連鎖反応によりヒドロペルオキシドが生成することに加えて、さらに別の経路として共役二重結合に対する酸素の1,2付加および1,4付加によって環状ペルオキシドが形成され、さらに酸素-酸素間の解裂によるラジカルの生成が起こり、分解物・重合物が生成すると推測された。



※異なる文字間で有意差あり p < 0.05



図3 ラジカル発生剤添加系酸化試験におけるPVとAnVの経時変化

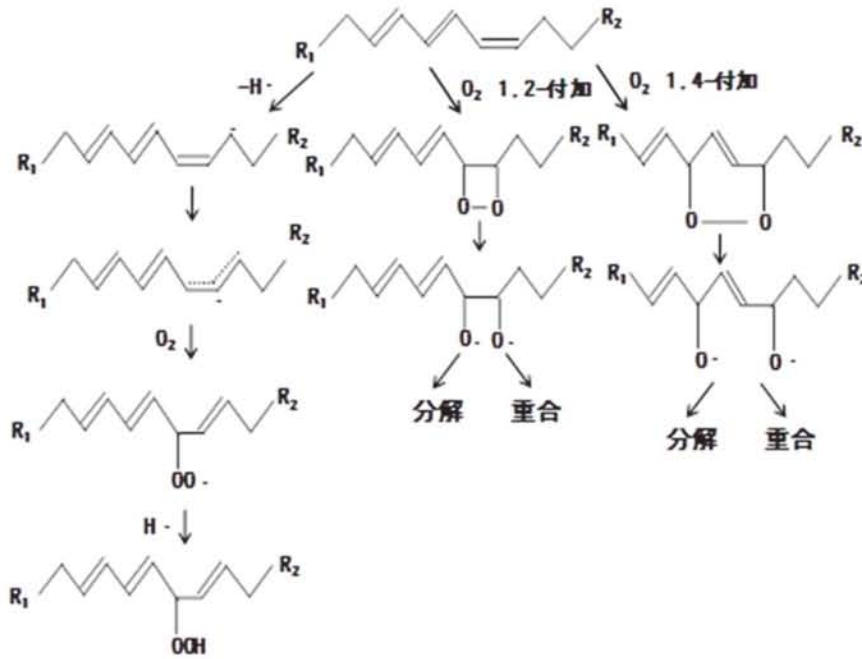


図4 CLN-Meの推定酸化メカニズム

3.3 フェノール系酸化防止剤添加系酸化試験

ラジカル捕捉型酸化防止剤であるToc, SE, PG, EGCGをCLN-MeまたはLN-Me20 gに 4.3×10^{-5} mol(Toc1000 ppm相当量)添加して酸化試験を行い, PV, AnVおよび重合物がそれぞれ 30meq/kg, 400 および 20%に到達する時間を無添加系を1として比較することによって酸化防止能を評価した結果を図5に示した。なお, LN-Meについては, 試験期間内にAnVや重合物の上昇が見られなかったため, PVに基づいた評価のみを図5に示した。

図5より, LN-Meに対しては無添加系に比較していずれの酸化防止剤もPVの上昇を抑制し, 酸化防止効果が確認された。また, その酸化防止効果はTocが最も弱く, SEとPGはほぼ同程度, EGCGが最も強いことが判明した。また, CLN-Meに対しては各種酸化防止剤の添加によって, PVに加えてAnVや重合物量の上昇も抑制されることが確認され, 酸化防止効果はEGCG>PG≒SE>Tocとなり, EGCGが最も高い効果を示した。これら4種の酸化防止剤についてDPPHを用いて測定したモルあたりのラジカル消去能はTocを1.0とするとSEが1.4, PGが2.5, EGCGが7.6となり, EGCGが最も高い消去能を示したことから, CLN-MeおよびLN-Meに対する酸化防止能はDPPHラジカル消去能の強さを反映していると考えられた。このようにCLN-Meの酸化はラジカル捕捉型酸化防止剤の添加によって効果的に抑制されたことから, 図4に示したように, CLN-Meの酸化メカニズムにはCLN-Meとは異なる経路も存在しているものの, 生成したペルオキシドの開裂によって分解・重合する反応はラジカル反応であるこ

とが確認され, さらに, ラジカル消去能が高い酸化防止剤を加えることによってCLN-MeのAnVおよび重合物量の上昇が抑制される, つまり, 分解・重合反応が抑制されることが判明し, ラジカル捕捉型酸化防止剤の利用はCLN-Meにおいても有効な酸化防止法であることが判明した。

4. 結論

CLN-Meの各種酸化条件下の酸化挙動をLN-Meと比較した結果, LN-Meでは試験開始直後からヒドロペルオキシド量を示すPVが顕著に上昇したのに対し, CLN-MeではPVの上昇が非常に遅いこと, 一方, 分解物量を示すAnVの上昇はLN-Meに比較してCLN-Meで非常に顕著であることから, CLN-MeとLN-Meの酸化挙動が明らかに異なることが確認された。すなわち, Ln-Meでは非共役型二重結合に挟まれた活性メチレンから水素ラジカルが引き抜かれることによってラジカル連鎖反応が開始され, ヒドロペルオキシドが主たる酸化一次生成物として生成した後, さらに二次的な酸化によって分解物および重合物が生成されるのに対し, LN-Meではヒドロペルオキシドを経由する酸化反応よりも, 共役二重結合への酸素付加に基づく環状ペルオキシドの生成が優先され, さらにこれらのペルオキシドがラジカル酸化反応により分解してカルボニル化合物などを生成することが判明した。従って, CLN-Meおよび共役油脂の酸化度の把握にはヒドロペルオキシド量を示すPVのみではなく, AnVのような

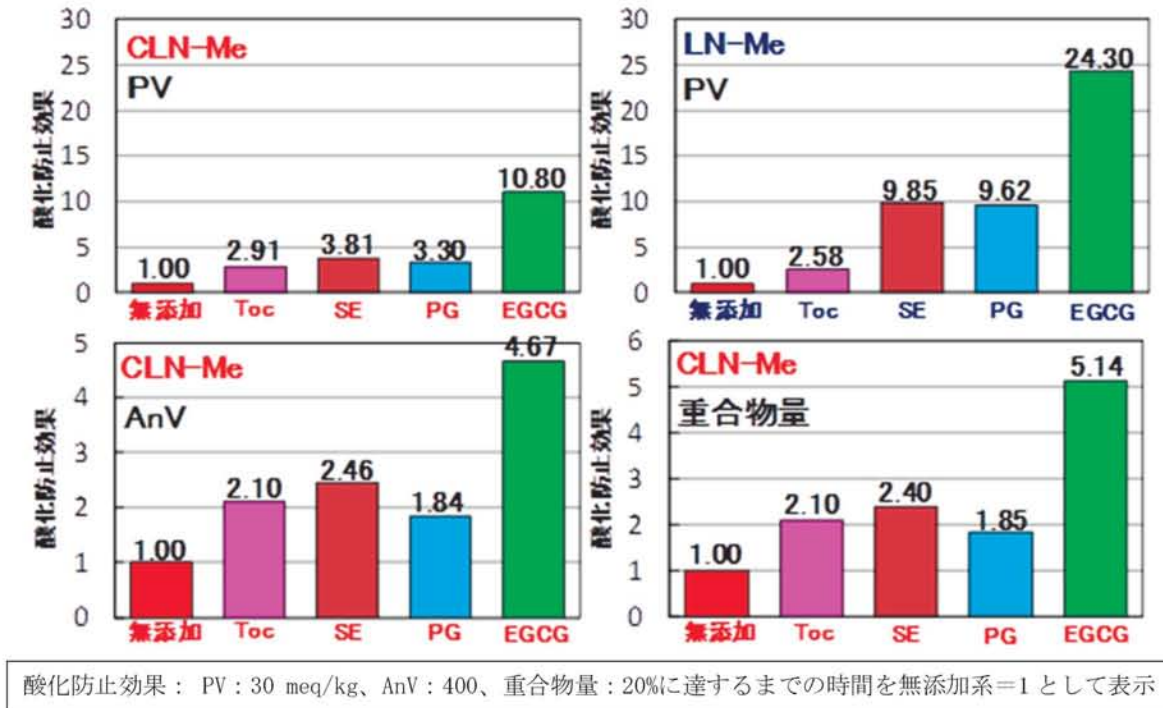


図5 CLN-MeおよびLN-Meに対する各種酸化防止剤の酸化防止効果の比較

分解物量および重合物量を測定することが必要であることが判明した。また、CLN-Meの酸化防止に対してはTocに代表されるラジカル捕捉型酸化防止剤の添加が有効であり、特にEGCGのようなラジカル消去能が高い酸化防止剤の効果が顕著であることも確認され、今後の共役脂肪酸および共役油脂の利用における酸化防止法として有効と考えられた。

参考文献

- 1) 寺尾純二, 山西倫太郎, 高村仁知「食品機能学」光生館 (2003)
- 2) 和田 俊, 後藤直宏;「食品機能学 脂質」丸善(2004)
- 3) 鈴木修, 佐藤清隆, 和田 俊「機能性脂質の進展」シーエムシー (2006)
- 4) Reaney M.J.T., Liu Y.-D., Westcott N.D., Advances in conjugated linoleic acid research, *AOCS Press, Champaign* (1999)
- 5) Field C.J., Hosea-Blewett H., Proctor S.D., Vine D.F., Human health benefits of vaccenic acid. *Applied Physiology, Nutrition and Metabolism.* 34, 979-991 (2009)
- 6) Ha Y.L., Grimm N.K., Pariza M.W., Anticarcinogens from fried ground beef: heat-altered derivatives of linoleic acid, *Carcinogenesis*, 8, 1881-1887(1987)
- 7) Pariza M.W., Hargraves W.A., A beef-derived mutagenesis modulator inhibits initiation of mouse epidermal tumors by 7,12-dimethylbenz-anthracene, *Carcinogenesis*, 6, 591-593 (1985)
- 8) 山田耕路, 「食品成分のはたらき」朝倉書店 P91-104 (2004)
- 9) Pariza M.W., Park Y., Cook M.E., The biologically active isomers of conjugated linoleic acid, *Prog.Lipid Res.* 40,283-298 (2001)
- 10) Nagao K., Yanagita T., Conjugated Fatty Acids in Food and Their Health Benefits, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100, 152-157 (2005)
- 11) Benjamin S., Spener F., Conjugated linoleic acids as functional food: an insight into their health benefits, *Nutrition and Metabolism.*, 6, 36 (2009)
- 12) 古場一哲, 共役リノール酸の生理機能と食品への応用, *オレオサイエンス*, 10, 415-421 (2010)
- 13) Chin S.F., Liu W., Storkson J.M., Ha Y.L., Pariza M.W., Dietary sources of conjugated dienoic isomers of linoleic acid, *J.Food Comp.Anal.*, 5, 185-197 (1992)
- 14) Tagagi T., Itabashi Y., Occurrence of Mixtures of Geometrical Isomers of Conjugated Octadecanoic Acids in Some Seed Oils:Analysis by open-tubular gas liquid chromatography and high performance liquid chromatography, *Lipids*, 16, 546 (1981)

- 15) Tsuzuki T., Kawasaki Y., Abe R., Nakagawa K., Koba K., Imamura J., Iwata T., Ikeda I., Miyazawa T., Conjugated linolenic acid is slowly absorbed in rat intestine but quickly converted to conjugated linoleic acid., *J. Nutri*, 136, 2153-2159 (2006)
- 16) Yanagita T., Nutraceutical function of conjugated linoleic acid, *Milk science*, 55, 175-178 (2007)
- 17) Suzuki R., Abe M., Miyasita K., Comparative study of the autoxidation of TAG containing conjugated and nonconjugated C18 PUFA, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 81, 563-595 (2004)
- 18) 太田静行 「油脂食品の劣化とその防止」 幸書房 p.10-12 (1975)
- 19) Luna P., de la Fuente M.A., Salvador D., Marquez-Ruiz G., Differences in oxidation kinetics between conjugated and non- Conjugated methyl linoleate, *Lipid*, 42, 1085-1092 (2007)
- 20) Hamalainen T.I., Sundberg S., Hase T., Hopia A., Stereochemistry of the hydroperoxides formed during autoxidation of CLA methyl ester in the presence of α -tocopherol, *Lipid*, 37, 533-540 (2002)
- 21) Kuge Y., Kanda A., Hara S., Pursuit of oxidation behavior for conjugated polyenoyl glycerols and establishment of their novel oxidation prevention method, *J. Oleo, Sci.*, 58, 295-301(2009)
- 22) 原 節子, 天然油脂の品質管理と有効活用に関する研究, オレオサイエンス, 10, 453-460 (2010)
- 23) 閑田文人, 原 節子, 共役リノレン酸含有構造油脂に対する各種フェノール性化合物の酸化防止能の比較, 日本栄養・食糧学会誌, 63, 219-226 (2010)
- 24) 閑田文人, 井森悠佳, 原 節子, 共役リノレン酸含有構造油脂の酸化安定性に及ぼすトリアシルグリセロール分子種組成, 日本栄養・食糧学会誌, 64, 3-10 (2011)
- 25) 日本油化学会「基準油脂分析試験法」暫 4-2000 過酸化価 (電位差滴法) (2003)
- 26) 日本油化学会「基準油脂分析試験法」2.5.3-1996 アニシジン価 (2003)
- 27) 日本油化学会「基準油脂分析試験法」暫 16-2005 重合物量 (ゲル浸透クロマトグラフ法) (2005)