

氏 名 (本籍)	みや 宮	した 下	かず 和	お 夫
学位の種類	農	学	博	士
学位記番号	農博第	339	号	
学位授与年月日	昭和 60 年 3 月 26 日			
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当			
研究科専攻	東北大学大学院農学研究科 (博士課程)食糧化学専攻			
学位論文題目	不飽和酸の初期酸化時に生成する二量 体に関する研究			

論文審査委員 (主 査)

教授 金田尚志          教授 安元 健

助教授 藤本健四郎

# 論文内容要旨

## 緒言

リノール酸やリノレン酸は、必須脂肪酸として栄養上不可欠な脂肪酸だが、空気中の酸素により酸化されやすく、酸化すると不快な臭いを発すると共に毒性さえ呈するようになる。

不飽和酸の自動酸化反応については、既に多くの研究があるが、不飽和油脂の主酸化生成物は、分子中に -OOH 基を 1 コ有するモノヒドロペルオキシド (HPO) で、これがまず最初に生成することはよく知られている。また、HPO 量は酸化の進行につれ増大するが、ある程度蓄積すると、分解や重合反応などを起こし、各種二次生成物を生ずる。これら二次生成物は極めて複雑な組成を有するため、構造、生成機構等不明な点が多い。このうち、低分子成分については、機器分析の発達によりかなり解明されている。一方、二量体を始めとする重合物の構造はほとんど明らかにされていない。

脂質の酸化反応は一定期間 (誘導期) を経た後、脂質ラジカルを生じ、これに分子状酸素が結合して HPO を生ずるが、酸化の初期である誘導期には、ラジカルの生成は起こらないとされている。しかし、誘導期に関する研究は殆んどなくその実態は不明である。

本研究は、誘導期においてもラジカルが生成し、これらラジカルが HPO となることなく、ラジカル同士の結合により二量体を形成し、その結果、HPO の連鎖生成が起こらないことを見出したものである。

## 第 1 章 リノール酸メチル (ML) の自動酸化反応経過

サフラワー油から分離精製した ML に 30 °C で乾燥空気を吹き込み自動酸化させた。酸化の進行は、TLC、過酸化値 (POV) 測定により、また酸化生成物の量的変化はデンストメーターにより、それぞれ追跡した。その結果、Fig. 1 に示すように、酸化開始時には未変化の ML のスポットのみが検出されたが、酸化開始 24 時間後、POV = 0.6 という酸化初期に、ML 以外の新たな 3 スポット ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ) が出現した。これらスポットのうち、 $A_3$  は標品のリノール酸メチルヒドロペルオキシド (MLHPO) との比較から、MLHPO と同定された。また、各スポットの量的変化をデンストメーターにより測定したところ (Fig. 2)、 $A_1$  は酸化開始 24 時間後に最大値を示し、その後はいくぶん減少した。一方、 $A_2$  は 72 ~ 96 時間後にかけて増大したが、以後はあまり変化しなかった。 $A_1 + A_2$  の MLHPO に対する比は酸化開始 24 時間後に最大値を示し、これら高極性物質 ( $A_1 + A_2$ ) が自動酸化の初期に相当量生成することが明らかとなった。

## 第 2 章 自動酸化 ML に生成した二量体

POV = 0.6 という酸化初期に生成した  $A_1$ ,  $A_2$  の本態を知るには、この試料から  $A_1$ ,  $A_2$  を

分離し、構造を調べるのが最もよいが、あまりに微量のため、POV=16まで酸化したものをを用い TLC で検討したところ、 $A_1$ 、 $A_2$  と同じスポットと思われるものが得られたので、これを試料とした。すなわち、前試験同様 ML を 120 時間酸化させ、POV=16 となったものをゲルろ過カラムクロマトグラフィーにより、2 圧分 (Fr.-1, Fr.-2) に分画した (Fig. 3)。これらの平均分子量 (MMW) は Fr.-1: 602, Fr.-2: 298 であり、Fr.-1 の流出位置は標品の glycerol trilaurate (分子量: 639) とほぼ一致した。ML の分子量は 294 であることから、Fr.-1 は二量体、Fr.-2 は単量体であると思われた。また、二量体区分 (Fr.-1)、単量体区分 (Fr.-2)、および分画前の酸化 ML を TLC 上で比較したところ (Fig. 4)、二量体区分は、 $A_1$ 、 $A_2$  圧分とほぼ同位置に展開され、単量体区分には、ML、MLHPO のみが見い出された。したがって、酸化のごく初期に生成する  $A_1$ 、 $A_2$  区分は二量体であると思われた。

次に、ゲルろ過カラムクロマトグラフィーで分別した二量体区分を Sep-Pak Cartridge Silica により  $A_1$ 、 $A_2$  区分に大別し、さらに HPLC を用いて、 $A_2$ -1~4 および  $A_2$ -1~4 にそれぞれ分画した。Table 1 に示すように、 $A_1$ -1~4 は分子量 (MW) の値より、ML 2 mol と酸素 6 mol からなっていることが推測された。 $A_1$ -1~4 二量体の結合様式は  $-C-O-O-C-$  であると考えられるから、酸素のうち 2 mol は結合にあずかり、残りの 4 mol は官能基 ( $-OOH$  2 コ) を形成していると思われた。一方、 $A_2$ -1~4 は官能基として  $-OOH$  を 1 コ有し、ML 2 mol が  $-C-O-O-C-$  結合で重合した二量体であると考えられた。

また、塩化第 1 スズを用いて各区分の  $-C-O-O-C-$  結合および  $-OOH$  基を還元したのち TMS 化し、GC-MS により分析した所 (Fig. 5)、 $A_1$ -1~4 からは、monohydroxy 誘導体 (P-1, 2: methyl 9- and/or 13- hydroxy octadecadienoate の TMS 誘導体) と trihydroxy 誘導体 (p-4: methyl 9, 10, 13- and/or 9, 12, 13- trihydroxy octadecenoate の TMS 誘導体) が、 $A_2$ -1~4 からは monohydroxy 誘導体 (p-1, 2: 上述) と dihydroxy 誘導体 (p-3: methyl 9, 13- dihydroxy octadecenoate の TMS 誘導体) が検出された。 $A_1$ -1~4 における monohydroxy 誘導体と trihydroxy 誘導体および、 $A_2$ -1~4 における monohydroxy 誘導体と dihydroxy 誘導体のピーク面積はいずれも 1:1 で、これらの誘導体がそれぞれ  $A_1$ -1~4 および  $A_2$ -1~4 の  $-C-O-O-C-$  結合の切断により生じたものと思われた。

さらに、 $A_1$ -1~4 の  $-OOH$  基を triphenyl phosphine で  $-OH$  基に還元後、(triphenyl phosphine は  $-C-O-O-C-$  には作用しない。) この  $-OH$  基をアセチル化し、ついで、 $-C-O-O-C-$  結合を塩化第 1 スズで還元し、TMS 化して GC-MS で分析したところ (Fig. 6)、monohydroxy の TMS 誘導体と図のような、trihydroxy の TMS・アセチル誘導体を得られ、 $A_1$ -1~4 の  $-C-O-O-C-$  結合は、ML 残基の C: 9 ないし C: 13 に位置するものと推測された。

以上の結果より、 $A_1$ -1~4 および  $A_2$ -1~4 は Fig. 7 のような構造であると考えられた。 $A_1$ -Dimer ( $A_1$ -1~4) と  $A_2$ -Dimer ( $A_2$ -1~4) の量比は 1:4 で、この酸化段階では  $A_2$ -Dimer の方が主成分であると考えられた。

### 第3章 不飽和酸の酸化初期に生成する二量体

Fig. 2 で示したように、POV=0.6 というごく初期酸化の段階で、MLHPO とほぼ同量の高極性区分が出現したが、POV=16 の試料を用いた第2章の実験結果より、これらは二量体であると推定された。そこで、本章では、これら二量体が初期酸化の段階で生成するものと同一物であるかどうかを確認するため、POV=2 の酸化ML より高極性区分を分取し、その性状を分析した。

酸化ML (1.2 Kg, POV=2) から、ケイ酸カラムクロマトグラフィーにより未変化のMLを除いたのち、極性区分をゲルろ過カラムクロマトグラフィーにより分別したところ、二量体区分と単量体区分とに分画された。TLCにより両区分を比較すると、二量体区分には、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>区分が検出され、単量体区分にはMLHPOのみが検出された。したがって POV=2 の酸化ML に生成する高極性区分は二量体であると思われた。この段階における A<sub>1</sub>-Dimer と A<sub>2</sub>-Dimer の比は 8:2 で POV=16 の段階と異なり、二量体の主成分は A<sub>1</sub>-Dimer であった。また、IR, UV, HPLC における保持時間、還元物の GC-MS 等により、A<sub>2</sub>-Dimer は POV=16 の段階で生成しているものと同じと思われたが、A<sub>1</sub>-Dimer は、233 nm の UV 吸収が弱い点で POV=16 のものとは異なっていた。そこで、POV=2 の酸化ML に生成する A<sub>1</sub>-Dimer についてその構造を検討した。

Table 2 に示すように、POV=2 の酸化ML に生成する A<sub>1</sub>-Dimer は、POV=16 のそれと、UV 吸収以外はまったく同じであった。さらに塩化第1スズによる還元により、主として dihydroxy octadecenoate が生成した (Fig. 8)。したがって、POV=2 の段階で生成する A<sub>1</sub>-Dimer の主成分は Fig. 9 に示すように、POV=16 の ML に生成する A<sub>1</sub>-Dimer の位置異性体であると考えられた。

以上より、酸化のごく初期において、官能基として -OOH を 1~2 コ有し、-C-O-O-C- 結合により重合した二量体が MLHPO に匹敵する量生成することが明らかとなった。このように、ラジカル同士が重合し二量体となることにより、MLHPO の連鎖生成が抑制され、誘導期が出現することが推察された。

### 第4章 MLHPO の通気により生成する二量体

本章では ML の自動酸化初期に生ずる二量体が、MLHPO を経たのち生成するかどうかを知るため、高純度の MLHPO を調製し、MLHPO からの二量体の生成について検討した。

自動酸化 ML (POV=1929) からケイ酸カラムクロマトグラフィー、ドライカラムクロマトグラフィーにより MLHPO を調製した。得られた MLHPO の POV は 6138 で理論値 (6135) とほぼ一致し、TLC, HPLC の分析結果からも、不純物がほとんど含まれていないことを確認した。この MLHPO (7 g) に乾燥空気を 30 °C で吹き込んだところ、吹き込み直後から MLHPO より極性の高い物質が生成し、その量は時間と共に増加した (Fig. 10)。一方、共役ジエン量は

逆に減少し (Fig.10), MLHPOが非共役の高極性化合物に変化していくことが示唆された。また, 平均分子量 (MMW) は吹き込み後90分までは急増したが, その後は増加せず, 390分後には逆に減少した (Fig. 10)。90分後と390分後の試料をゲルろ過カラムクロマトグラフィーにより分画すると, 90分後のものは単量体と二量体のみに分別されたが (Fig.11), 390分後のものからは, 三量体, 低分子分解物も得られた (Fig.12)。また, 90分後の試料から得られた単量体区分 (Fr.-2) と, 二量体区分 (Fr.-1) を TLC 上で比較すると (Fig.13), 単量体区分は MLHPO のみであり, 二量体区分からは, 極性の高い成分 ( $D_1$ ,  $D_2$ ) が検出された。これらの結果から, MLHPO に空気を吹き込むと, 初期において二量化反応が急速に進行し, 低分子分解物や高極性単量体等の生成は, その後起こることが示唆された。

次に, 90分後の試料より得られた二量体の構造について検討した。二量体は Sep-Pak Cartridge Silica および HPLC により,  $D_1-1, 2$  と  $D_2-1, 2, 3$  の5主成分に分別された。各成分について, IR, UV, FD-MS, CI-MS, GL-EI-MS 等で構造を解析した所, Fig. 14 に示した構造であることが明らかとなった。このうち, 量的に多かった  $D_1-2$  と  $D_2-3$  はそれぞれ, 自動酸化 ML (POV=16) の二量体の主成分である  $A_1$ -Dimer,  $A_2$ -Dimer とその構造が一致し, ML の自動酸化初期に生ずる二量体は MLHPO あるいはペルオキシラジカル同士間の相互反応により生成することが推察された。

## 第5章 二量体の分解

ML の自動酸化初期に生ずる二量体は, 構造上, それ程安定なものとは考えにくく, 分解して各種のラジカルを生成し, それらにより酸化反応が急速に進行することが予想される。そこで, 自動酸化 ML (POV=4) から得られた  $A_1$ -Dimer (5mg) を流動パラフィン (400mg) に溶解し, 30℃で乾燥空気を45時間吹き込んだところ, Fig.15 に示したように, 二量体は分解して, 単量体, 低分子成分へと変化した。また, 90分空気吹き込み MLHPO から分取した二量体区分は, ML の自動酸化初期で生成する二量体を主成分とするが, この区分 (60mg) を流動パラフィン (1.5g) に溶解し, 30℃で乾燥空気を24時間吹き込んだところ, Table 3 に示すように, 二量体はさらに重合して三量体, 四量体を形成する他, 分解して, 単量体, 低分子成分等が生じた。この単量体区分 (Fr.-5) および低分子成分 (Fr.-6) を還元後, 適当な誘導体とし, GC-MS で分析したところ, Table 4, 5 に示した構造のものが主成分として含まれると考えられた。空気吹き込み以前の二量体の主成分の構造は Fig. 14 に示したとおりであるから, これら分解物は Fig. 16 に表わしたスキムにより生じてくると考えられた。すなわち, 単量体区分 (M-1~5) は二量体中のペルオキシド結合の開裂で生じたアルコキシラジカルより, また, 低分子成分はペルオキシド結合の両側の炭素-炭素結合の切断により, それぞれ生成すると思われた。このように, 分解に関与するのは, 主に, ペルオキシド結合を有する二量体 ( $D_1-2$ ,  $D_2-3$ ) であり, エーテル結合により重合した二量体 ( $D_1-1$ ,  $D_2-1, 2$ ) は分解しにくいと考えられた。 $D_1-2$ ,

D<sub>2</sub>-3 はそれぞれ ML の酸化初期に生ずる A<sub>1</sub>-Dimer, A<sub>2</sub>-Dimer と同一の構造であるから, ML の自動酸化初期に見い出された二量体も, ある程度酸化が進行すると分解して, さまざまな二次生成物を生ずると考えられた。なお, Table 5 に示した低分子成分中, 量的に最も多かった L-3 は, 油脂の酸化生成物中, 特に毒性の高いとされる物質で, 二量体がこれら二次酸化生成物の中間体となりうることが示唆された。

Fig. 17 は自動酸化におよぼす A<sub>1</sub>-Dimer の影響を示したものである。A<sub>1</sub>-Dimer を添加すると, MLHPO 量は Control に比べて急速に上昇するが, これは, A<sub>1</sub>-Dimer が分解してラジカルを生じ, これがきっかけとなって ML の酸化が促進されるためと思われた。

以上の結果より, 初期に生成する二量体はそれ程安定なものではなく, 分解してさまざまな二次生成物に変化することが明らかとなった。この分解により生じたラジカルの水素引き抜きにより MLHPO の連鎖生成が促進されることも推測された。

## 総 括 (Fig. 18 参照)

1. 従来, ML の自動酸化において, 二量体等の重合物は酸化後期にのみ生成するとされていたが, 本研究により 誘導期の段階ですでに極性の高い二量体の生成することが明らかとなった。
2. これら二量体は -C-O-O-C- 結合で重合し, 官能基として -OOH 基を 1~2 コ有していた。
3. MLHPO に空気を吹き込んだ際にも同様の構造の二量体が他の生成物より先んじて生ずることより, ML の自動酸化初期で見い出された二量体はペルオキシラジカル同士の反応により生成すると考えられた。したがって, 従来, ラジカルの生成が起らないとされていた誘導期においてもペルオキシラジカル等のラジカルが生ずると推定された。ラジカルが存在するにもかかわらず誘導期において POV が上昇しないのは, これらラジカル同士が二量体となり, MLHPO の連鎖生成が抑制されるためと考えられた。
4. これら二量体は構造上不安定なため, 分解して低分子成分等を生成することも明らかとなった。この分解で生じたラジカルにより, 誘導期に続く酸素吸収期における MLHPO の連鎖生成が促進されることも推測された。

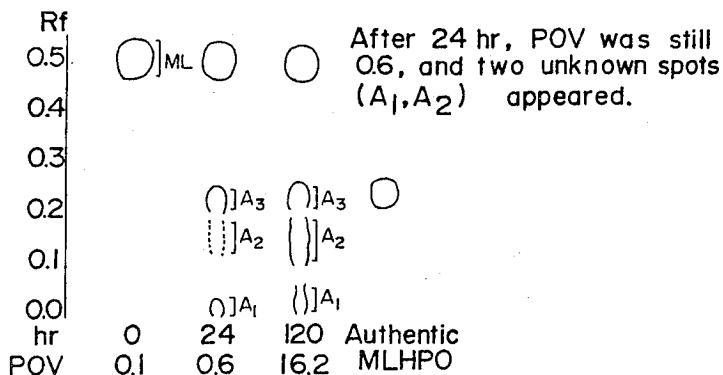


Fig.1 TLC of Autoxidized ML.

Plate : Silicagel 60 (Merck)  
 Dev. Sol. : n-Hexane/Diethyl Ether (70/30 v/v)  
 Detection : 50%  $H_2SO_4$   
 Charring Condition : 110°C for 10 min

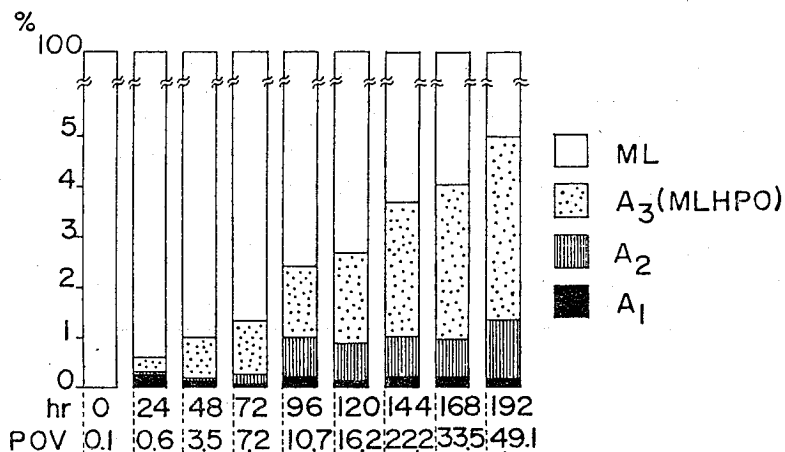


Fig.2 Quantitative Analysis of Autoxidized ML by Photodensitometer.

Percentage distribution of each fraction ( $A_1, A_2$  dimer ; MLHPO ; ML) was calculated from the peak area on densitograms.

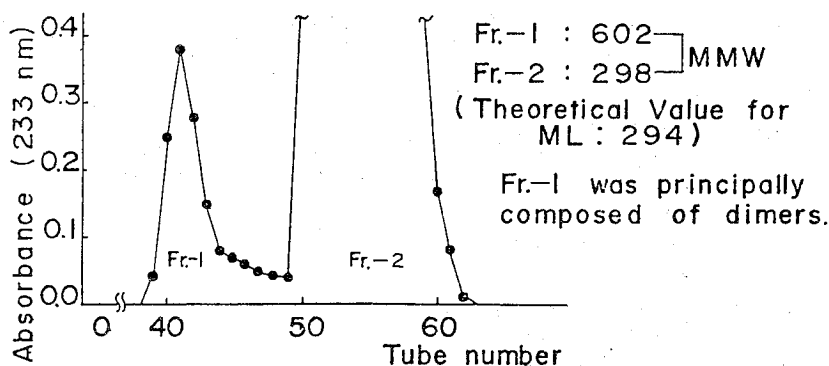


Fig.3 Fractionation of Autoxidized ML (POV=16.2) on a Bio-Beads S-X3 (2.7 X 180 cm).

Column Bio-Beads S-X3 (2.7 X 180 cm)  
 Solvent Benzene  
 Flow Rate 0.38 ml/min  
 Fraction 8 ml

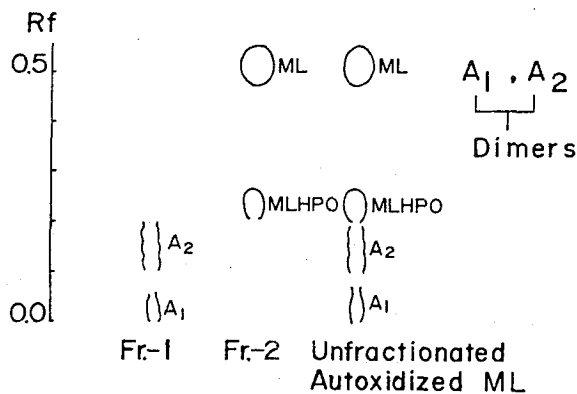


Fig.4 Comparison of Fr-1,2, and Unfractionated Autoxidized ML.

Table 1 Characteristics of A<sub>1</sub>-1-4 and A<sub>2</sub>-1-4.

	A <sub>1</sub> -1-4	A <sub>2</sub> -1-4
MW(by FD-MS)	684---2xML+6x0	652---2xML+4x0
DPPD	Purple	Purple
IR(3400 cm <sup>-1</sup> )	+ ]--- -OOH	+ ]--- -OOH
UV(λ <sub>max</sub> <sup>MeOH</sup> )	233nm--- -C=C-C=C-	233nm--- -C=C-C=C-
Intermolecular Linkage	-C-O-O-C-	-C-O-O-C-

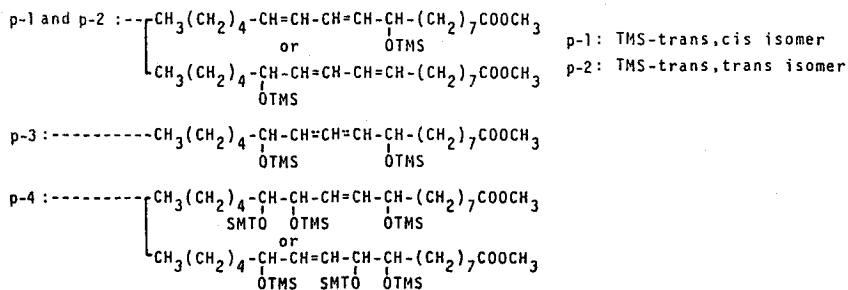
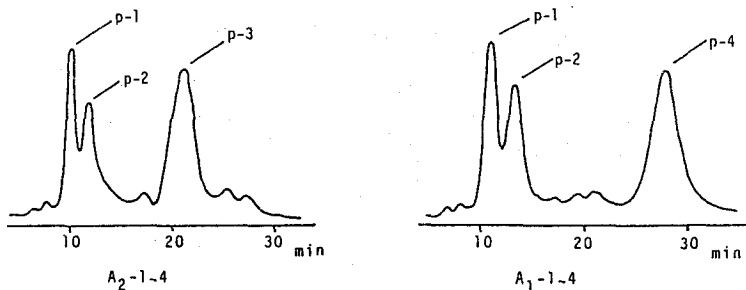


Fig.5 GC-MS Analyses of A<sub>1</sub>-1-4 and A<sub>2</sub>-1-4 after Reduction (by SnCl<sub>2</sub>) and Silylation.



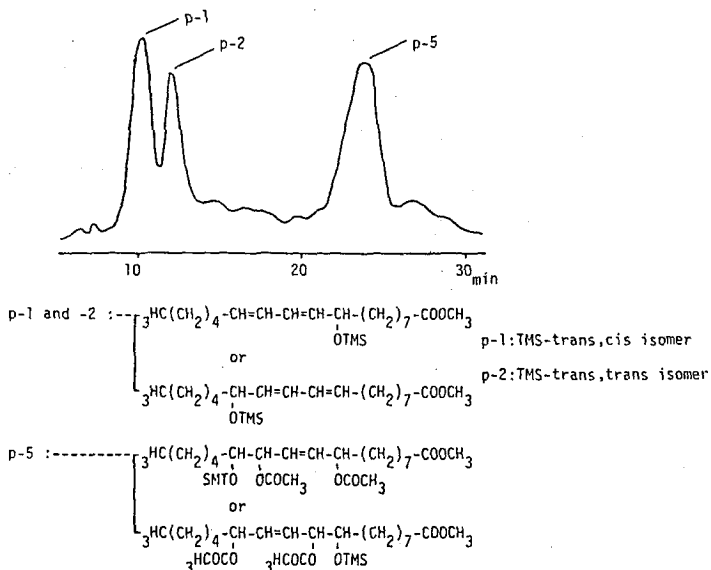


Fig. 6 GC-MS Analysis of  $A_1$  Dimeric Fraction After Acetylation, Reduction (by  $\text{SnCl}_2$ ) and Silylation.

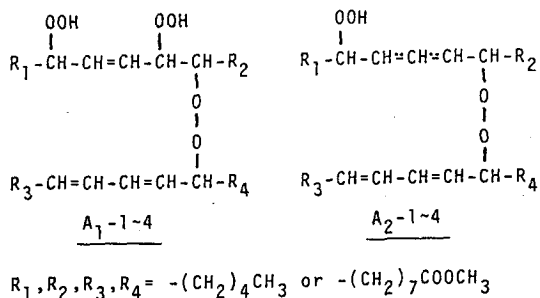


Fig. 7 Proposed Structures for  $A_1-1-4$  and  $A_2-1-4$  Separated from Autoxidized ML (POV=16).

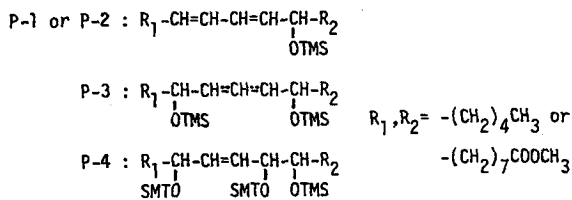
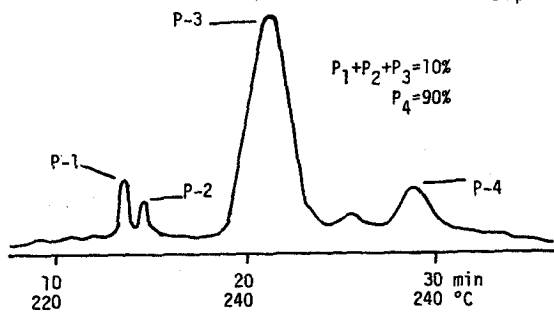


Fig. 8 GC-MS Analysis of  $A_1$ -Dimers Separated from Autoxidized ML (POV=2) after Reduction (with  $\text{SnCl}_2$ ) and Silylation.

Table 2 Characteristics of A<sub>1</sub>-Dimers Separated from Autoxidized ML(POV=2)

MW(by FD-MS)	684---2xML+6xO
DPPD	Purple ] --- -OOH
IR(3400cm <sup>-1</sup> )	+ ] --- -OOH
UV absorption (at 233nm)	Shoulder
Intermolecular Linkage	-C-O-O-C-

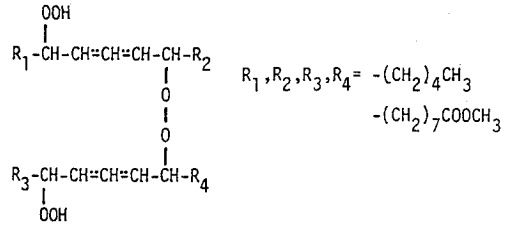


Fig. 9 Proposed Structures for A<sub>1</sub>-Dimers Separated from Autoxidized ML(POV=2).

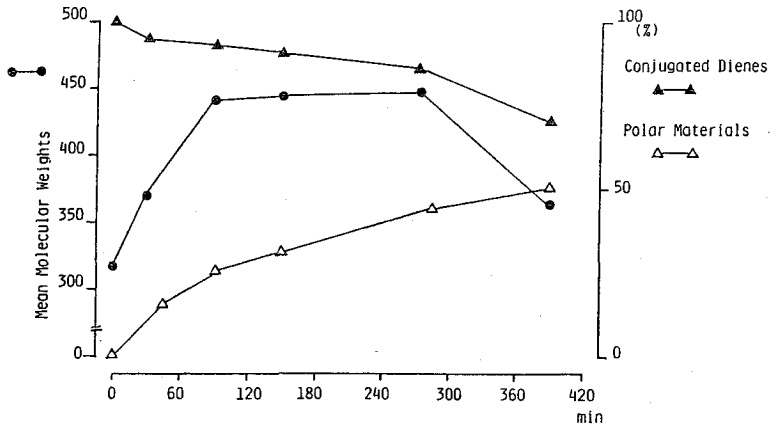


Fig.10 Changes of MLHPO with the Time of Aeration.

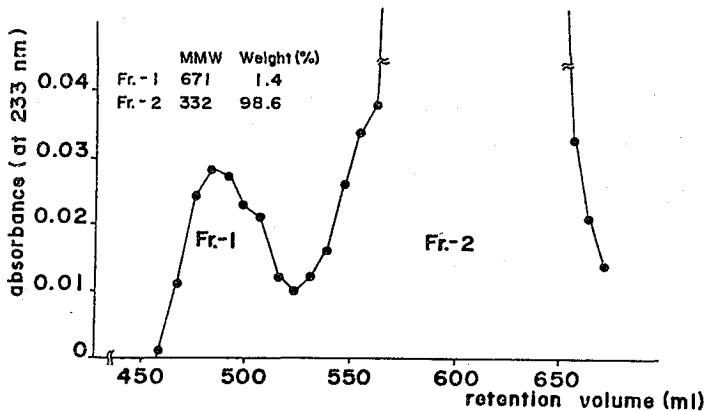


Fig.11 Fractionation of 90 min Aerated MLHPO on a Bio-Beads S-X3 Column.  
 Column : Bio-Beads S-X3 (3x185 cm)  
 Solvent : Benzene  
 Flow Rate : 0.56ml/min

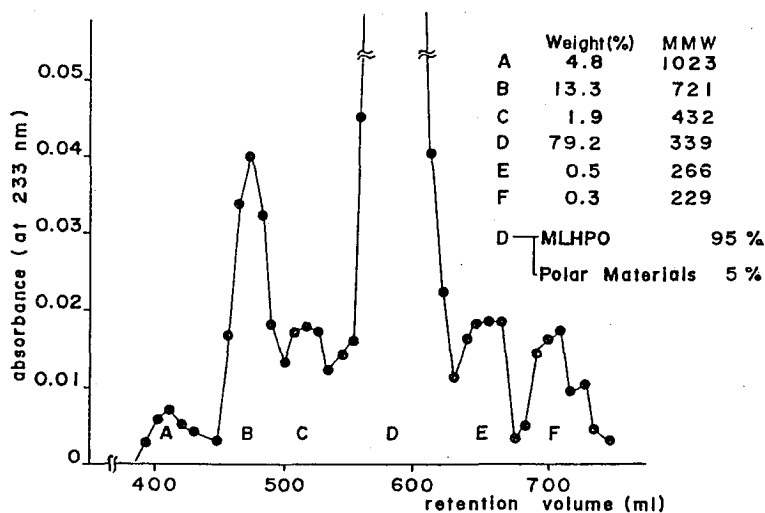


Fig.12 Fractionation of 390 min Aerated MLHPO on a Bio-Beads S-X3 Column.

Column : Bio-Beads S-X3 (3x185 cm)

Solvent : Benzene

Flow Rate : 0.56ml/min

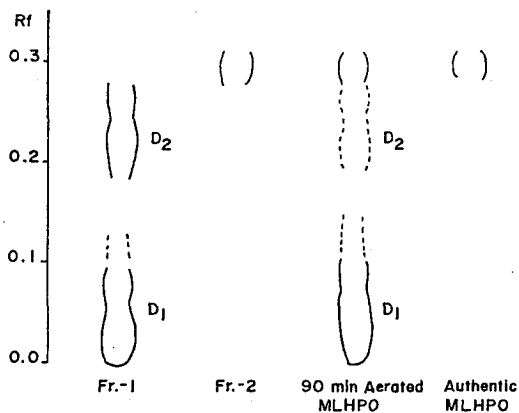


Fig.13 Comparison of Fr.-1,2 and 90 min Aerated MLHPO on TLC.

Plate : Silicagel 60 (Merck)

Developing Solvent : n-Hexane/Diethyl Ether (60/40,v/v)

Detection : 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

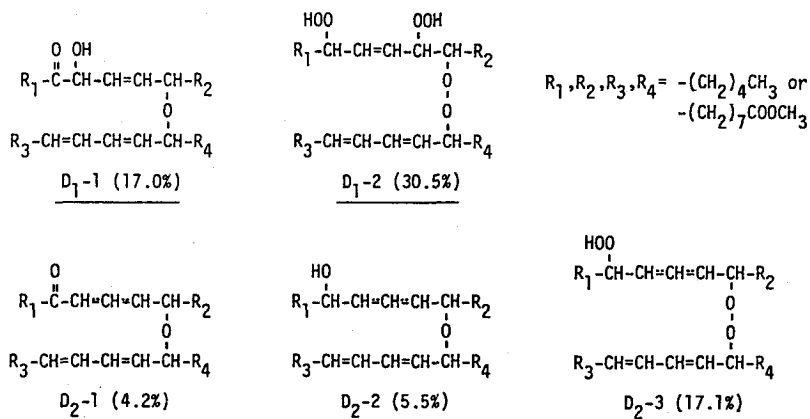
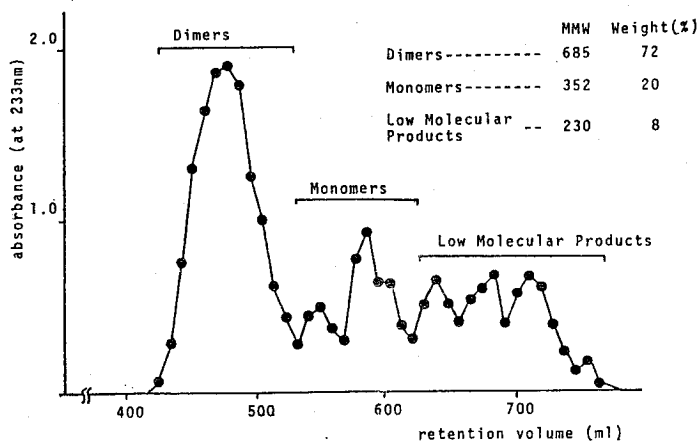


Fig.14 Proposed Structures for D<sub>1</sub>-1,2 and D<sub>2</sub>-1,2,3.



Aerated  $A_1$ -dimers was eluted on the column of Bio-Beads S-X3(2.7x180cm) with benzene at flow rate of 0.7ml/min. After removal of the benzene and addition of 5ml MeOH, optical density of each fraction was measured at 233nm.

Fig.15 Fractionation of 45hr-Aerated  $A_1$ -Dimers on a Bio-Beads S-X3 Column.

TABLE 3

Analysis of 24hr Aerated Dimeric Fraction by Gel Permeation Chromatography.

Fr.-Number	Mean molecular Weight	Weight(mg)	Relative Percentage
1	1419	16.4	21.7
2	1105	7.5	9.9
3	652	19.4	25.6
4	444	4.8	6.3
5	355	19.4	25.6
6	211	8.2	10.8

TABLE 4  
GC-MS Analysis of M-1-5.

Peak Number	Relative Percentage	Structures*	Origin
M-1,2	38.2	$R_1-CH=CH-CH=CH-CH-R_2$ OTMS	Methyl 9-and/or13-hydroxy octadecadienoate
M-3	34.4	$R_1-CH=CH-CH-CH-CH-R_2$ SMT O	Methyl 11-hydroxy(or hydroperoxy)-9,10-epoxy-12-octadecenoate Methyl 11-hydroxy(or hydroperoxy)-12,13-epoxy-9-octadecenoate
		$R_1-CH-CH=CH-CH-CH-R_2$ O OTMS	Methyl 9-hydroxy(or hydroperoxy)-12,13-epoxy-10-octadecenoate Methyl 13-hydroxy(or hydroperoxy)-9,10-epoxy-11-octadecenoate
M-4	9.7	$R_1-CH-CH=CH-CH-CH-R_2$ SMT O OTMS	Methyl 9,13-dihydroxy(and/or hydroperoxy)-octadecenoate
M-5	6.1	$R_1-CH-CH=CH-CH-CH-R_2$ SMT SMT OTMS	Methyl 9,10,13-trihydroxy(and/or hydroperoxy)-11-octadecenoate Methyl 9,12,13-trihydroxy(and/or hydroperoxy)-10-octadecenoate
Unidentified	11.6		

\* $R_1$  and  $R_2$  =  $-(CH_2)_4CH_3$  or  $-(CH_2)_7COOCH_3$ .

Presumably the double bond will be located at C:10-11 or C:11-12 in M-4.

TABLE 5  
GC-MS Analysis of L-1 B.

Peak Number	Relative Percentage	Structures	Origin
L-1	18.9	SMTD(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub>	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub> (Methyl 8-hydroxy octanoate)
L-2	21.9	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH=N-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OTMS	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHO OH or OOH (4-hydroxy(or hydroperoxy)-nonanal)
L-3	37.0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH-CH=CH-N-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OTMS	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH-CH=CH-CHO OH or OOH (4-hydroxy(or hydroperoxy)-2-nonenal)
L-4	1.2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-N=CH-CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub>	OHC-CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub> (Methyl 11-oxo-9-undecenoate)
L-5	2.4	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-N=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub> OTMS	OHC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub> OH or OOH (Methyl 12-oxo-9-hydroxy(or hydroperoxy)-dodecanoate)
L-6	3.9	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-N=CH-CH=CH-CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub> OTMS	OHC-CH=CH-CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub> OH or OOH (Methyl 12-oxo-9-hydroxy(or hydroperoxy)-10-dodecanoate)
L-7,8	8.9	TMS derivatives of methyl 9-and/or 13-hydroxy-octadecadienoate	Methyl 9-and/or 13-hydroxy-octadecadienoate
Unidentified	5.8		

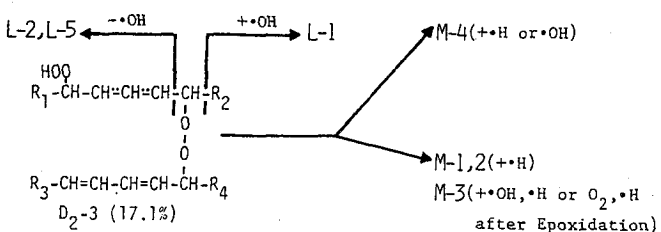
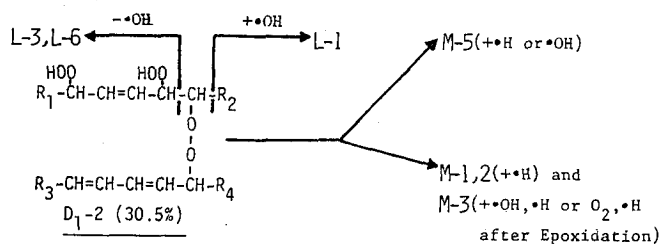
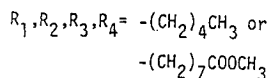
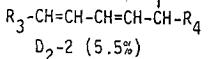
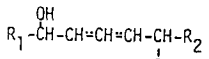
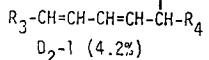
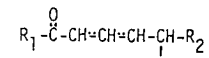
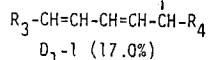
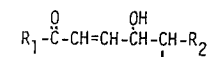
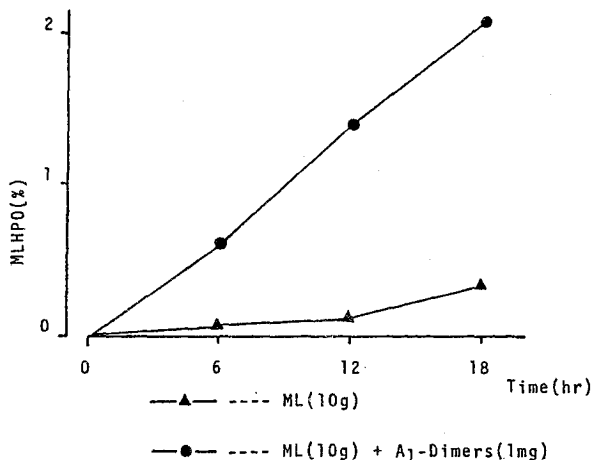


Fig. 16 Oxidative Decomposition Cleavage of Dimers Formed in 90min Aerated MLHPO.

D<sub>1</sub>-1, D<sub>2</sub>-1 and -2 are relatively more stable products than D<sub>1</sub>-2 and D<sub>2</sub>-3.



MLHPO(%) was calculated from peak areas on high performance liquid chromatogram using benzyl alcohol as an internal standard.

Fig.1 Effect of A<sub>1</sub>-Dimers Separated from Autoxidized ML(POV=3.9) on Autoxidation of ML.

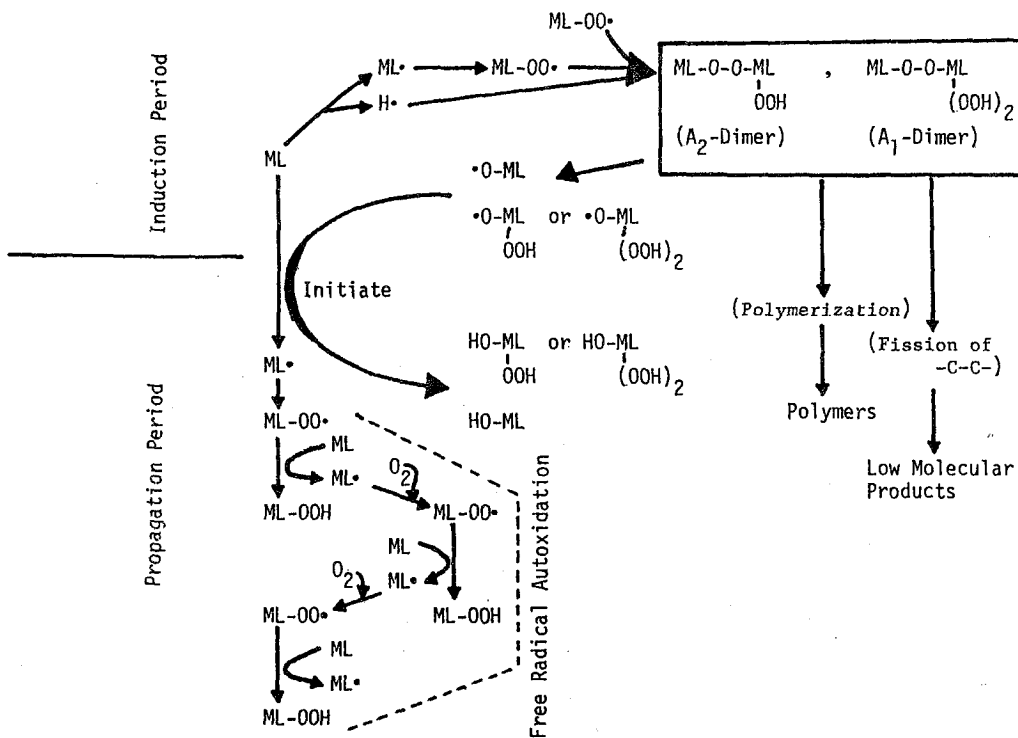


Fig.18 Schematic Representation of Suggested Mechanism for the Role of Dimers on Autoxidation of Methyl Linoleate(ML).

## 審 査 結 果 の 要 旨

リノール酸やリノレン酸などのポリエン酸は不飽和結合を含むため空気中の酸素により酸化されやすいが、それでも二重結合にはさまれたメチレンよりの水素の離脱には多くのエネルギーを要するため、これからポリエン酸の自動酸化反応には誘導期が存在し、その後水素の引抜きによりアルキルラジカルが生成し、これに分子状酸素がついてペルオキシラジカルとなり、次いで他の脂肪酸より水素を奪いヒドロペルオキシド (HPO) を生ずるとされていた。ところが、本論文の著者はラジカルが生成しないとされている誘導期においてラジカルの生成を認め、これがHPO となることなくラジカル同志の結合による二量体が生成することを見出し、従来の誘導期に対する考え方を大きく変えた。

本論文は5章より成っているが、まず、第1章においては精製リノール酸メチルに30℃で乾燥空気を吹込んだ場合、POV = 0.6という誘導期内といえる時期に早くも2種の二量体が生成することを見出した。これら2種の二量体の極性はいく分異なっていた。

第2章においては、第1章で得た二量体があまり微量のため、POVを16まで上げその性状を調べ構造を明らかにした。また第3章において第2章で構造を明らかにした二量体が第1章で述べた微量二量体と同一構造を有するかどうかを検討し、これらは同一のものであることを明らかにした。その結果、誘導期中に生成する二量体は官能基として-OOHを1コ又は2コ有し-C-O-O-C-結合により重合した二量体を主とすることが明らかとなった。

第4章においては、これら二量体の生成経路を解明するためリノール酸メチルHPOの純品をつくり、これに乾燥空気を吹き込んだところ、時間の経過と共に三量体なども生じたが、空気吹込み90分(30℃)程度の段階では第2, 3章に述べた二量体と同様のものが生成した。以上の結果によると、誘導期に生成したアルキルラジカル、ペルオキシラジカルの大部分は二量体形成に使われ、一部生成したHPOも過酸化作物価を上昇させることなく、二量体形成へ使われるといえた。

第5章においては、従来、当教室で見出したもっとも栄養価の劣るヒドロペルオキシアルケナールが二量体の分解により生成することも見出した。

以上を要するに本研究は従来、まったく知られていなかった不飽和酸自動酸化初期における変化を始めて解明したものであり、油脂化学、食品化学の分野あるいは生化学の分野においても貢献するところが大きいと考えられ農学博士の学位を与えるに十分な価値があると判定した。