含金属界面活性剤に関する研究 (第6報)

ポリオキシエチレンセチルエーテル-金属 (Ia, IIa 族)

セッケン二成分系水溶液の界面活性 (その 2)

鈴 木 洋

東京工業試験所 (東京都渋谷区本町 1-1)

Studies on Metal-Containing Surfactants VI.

Surface Active Properties of Binary Aqueous Solutions of Polyoxyethylene Cetyl Ether-Metal (Groups Ia and IIa) Soap (Part 2)

Hiroshi SUZUKI

The Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo (1-chome, Hon-machi, Shibuya-ku, Tokyo)

Surface active properties of the binary aqueous solutions of polyoxyethylene cetyl ether (18 mole adduct; C_{16} -18)-alkaline or alkali earth metal soaps (5:1 in molar ratio) were investigated.

In the emulsifying characteristics, C_{16} -18 was found most suitable for the emulsification of kerosene, and no marked change was observed with the mixed solutions as compared to the nonionic agent except those containing barium laurate which decreased the emulsifying rate of kerosene and liquid paraffin.

In the case of dispersing power, no marked change was observed with the mixed solutions for titanium dioxide, carbon black, etc.; but they showed a considerable synergistic effect on manganese dioxide.

Neither C_{16} -18 alone nor the mixed solutions showed anti-bacterial action against several yeasts and moulds.

The results of the rust-preventive power study are as follows: For soft iron, owing to the preventive effect of soap, the mixtures did not rust the metal particularly in the vicinity of 0.001:0.0002 mol/l in spite of the corrosive properties of C_{16} -18; while in the case of aluminium, C_{16} -18 and the mixtures did not rust it practically above 0.001:0.0002 mol/l. The barium laurate mixtures were somewhat effective below this concentration. Although changes were very slight for brass, the mixtures were superior than C_{16} -18 alone in general.

Ultimately, the mixed solutions of laurate and ricinoleate of barium etc. were effective especially for the dispersion of manganese dioxide and the rust-prevention of soft iron and aluminium.

1 緒 言

さきに著者是非イオン界面活性剤と金属セッケンの二成分系水溶液について諸界面活性を調べ報告した¹⁾。すなわちポリオキシエチレンセチルエーテルにアルカリおよびアルカリ土金属セッケンを可溶化させた系の表面張力、接触角、電気伝導度、浸透力、起ホウ力につき測定した。その結果、主として金属イオンによると思われる電導性が示されたこと、表面張力、接触角、アワの安定性などにラウリン酸のアルカリ土金属塩が、浸透力では

リシノール酸のアルカリ土金属塩が相乗効果を示すことなどが判明した。

本報では引き続き同一試料について乳化性、分散力、抗菌力、サビ止め力を測定した結果につき報告する。

2 実 験

2.1 試料

用いたポリオキシエチレンセチルエーテルのエチレンオキシド付加モル数は 17.9 mol (以下 C_{16} -18^{*} と略)であり、また金属セッケンはアルカリ金属およびアルカリ

土金属のリシノール酸, ラウリン酸, ステアリン酸塩であり, いずれも合成したほぼ純粋なもので既報¹⁾と同一試料である。

2.2 諸性質の測定法

2.2.1 試料溶液の調製

C₁₆-18 と金属セッケンの混合モル比はすべて 5 : 1 とした。濃度は, 濃度による性質の変化を知る場合以外はすべて 0.001 : 0.0002 mol/l に限定して測定した。

2.2.2 測定法

乳化力の測定は既報²⁾, 分散力および抗菌力の測定法は既報³⁾とそれぞれ同様である。

サビ止め力は金属片を試料水溶液に浸セキした場合の腐食量により判定した。すなわち試験管 (20 ml 容) に試料溶液 10 ml を入れ, 50 × 12 × 1 mm の金属板 (軟鉄, アルミニウム, 黄銅) を浸セキし, 30 ± 0.2°C に保ち, 経日変化を知る場合は 5, 10, 15, 20, 35, 50 日目ごと, そのほかの場合は 10 日目に取り出し, 重量変化を測定し単位面積 (dm²) 当たりに換算した。試験管はゴムセン (ポリエチレンシートで被覆) で軽くふたをし, 液面にあらかじめ印をつけておき, 2 日目ごとにふたをとって軽く振り, 蒸留水を添加して水の蒸発分を補った。金属板は使用前に布ヤスリ (240 mesh) で研磨し, 使用前, 使用後に蒸留水, メタノール, アセトン, エチルエーテルで洗い, 真空乾燥後手速く重量を測定した。なお浸セキ後は水洗する際, 付着したサビをガーゼで軽くふきとった。測定は 2~4 回行ない平均値を取った。なお使用金属板の成分は Table-1 のようである。

Table-1 Metal plate used for the measurement of rust-preventive power.

Metal	Grade	Contents*
Soft iron	SCP	Fe; Ni (A very small quantity)
Aluminium	pure Al	Al; —
Brass	BSP-H ¹ / ₄	Cu, Zn; Fe, Cr (A very small quantity)

* Analysed by X-ray spectrophotograph (Norelco 100 kV constant potential spectrograph, Philips Electronic Co.)

3 結 果

3.1 乳化性

C₁₆-18 とリシノール酸ナトリウムおよびラウリン酸ナトリウムについて, 各単独系および両者の混合系, また C₁₆-18 とリシノール酸バリウムおよびラウリン酸バリウムについての混合系水溶液の乳化力を Fig.-1 に示す。被乳化物質 (以後油と称する) およびそれらの要求 HLB は綿実油 (CO; 10), 流動パラフィン (LP; 12), 燈油 (K; 12.5), セチルアルコール (CA; 15), フタル酸ジメチル (DMP; 15) である。Fig.-1 では横軸に HLB をとり, 各油の場合の乳化率をその要求 HLB 上

Fig.-1 Emulsifying power for several oils of aqueous mixed solutions of C₁₆-18 : metal soap [5 : 1 in molar ratio; 0.001 : 0.0002 (mol/l)]. [95°C, 2 hr].

の座標にプロットした。HLB : 15 については CA を低 HLB 側に示した。

単独系ではつぎのような傾向を示す。C₁₆-18 は K, LP にきわめて良く, CO には中位, CA および DMP ではまったく乳化しない。リシノール酸ナトリウムは CO ではほぼ C₁₆-18 に匹敵するが K ではかなり劣り, 他はほとんど乳化しない。ラウリン酸ナトリウムは前者とほとんど同じ傾向であるが, CO および K に対しややまさる。混合系の結果はつぎのようである。C₁₆-18-リシノール酸ナトリウム系は CO がかなり良くなった以外は, C₁₆-18 単独系とほとんど変わらない。ラウリン酸ナトリウムの場合も前者とほとんど同様である。リシノール酸バリウム系では CO がやや悪くなり, ラウリン酸バリウム系では LP, K がかなり悪くなり, ほかの油では C₁₆-18 とほとんど同じであった。結局ナトリウム塩についてみると相乗効果はほとんどなかった。C₁₆-18 からみると, LP, K については性能の悪いセッケンの少量添加で乳化率が低下はしていない。ナトリウム塩系ではセッケンの脂肪酸基による差はほとんど現われていないが, バリウム塩ではかなり異なり, C₁₆-18 に与える影響としてはラウリン酸バリウムが最も大 (乳化率低下) であった。

つぎに前図の場合と同一濃度, 混合比の混合系について, 金属セッケンをアルカリ金属およびアルカリ土金属

Fig.-2 Emulsifying power for several oils of aqueous mixed solutions of C_{16-18} : metal soap [5:1 in molar ratio; 0.001:0.0002 (mol/l)].

のリシノール酸および一部についてラウリン酸、ステアリン酸、酢酸塩とした場合の各金属に関する乳化率の傾向を Fig.-2 に示す。リシノール酸塩については遊離酸およびメチルエステルの場合も比較のためあわせて行なった。まず CO に対しては、リシノール酸塩では、 C_{16-18} 単独系の 46% に対し、混合系はバリウム塩のみきわめて悪くほかは 63~86% とかなり良く、遊離酸およびメチルエステルも大差なかった。ラウリン酸塩ではバリウム塩のみきわめて悪く、ほかは前者の場合とほぼ同じであり、ステアリン酸（以下すべてナトリウム塩の場合のみ）塩はこれよりやや劣る程度であった。酢酸塩（バリウム塩のみ）はリシノール酸塩よりやや良かった。LP に対しては、 C_{16-18} の 81% に対し、混合系ではリシノール酸塩が 70~85% で大差ない。ラウリン酸塩は前者とほぼ同様で遊離酸がやや劣っており、ステアリン酸塩および酢酸塩はややまきわめていた。K に対しては、 C_{16-18} の 89% に対し、リシノール酸塩は 83~91% で大差ない。ラウリン酸塩では、ナトリウム塩はやや悪くバリウム塩は非常に悪いが遊離酸はほぼ同じであり、ステアリン酸および酢酸塩ではやや劣っていた。CA および DMP では単独系、混合系ともすべてほとんど乳化しなかった。

結局、バリウム塩の一部のみ CO, K に対しとくに悪

Fig.-3 Dispersing power for several substances of aqueous solution of C_{16-18} , (30°C, 4 hr).

く、ほかは CO に効果を示したのみで、遊離酸なども含め相乗効果は小さかった。

3.2 分散力

分散力是一般に濃度依存性が大きいため、 C_{16-18} 単独系について検討した。被分散物質は酸化チタン (TiO_2)、カーボンブラック (CB)、二酸化マンガン (MnO_2)、炭酸カルシウム ($CaCO_3$) である。結果を Fig.-3 に示す。 TiO_2 に対しては蒸留水のみでも 98% と非常に良く分散させる。 C_{16-18} は実験全濃度域について水とほとんど同じであった。CB に対しては水は 10% であり、 C_{16-18} は 0.00001 mol/l 付近でやや極小を示すが高濃度側で上昇し 0.01 mol/l で 99% に達する。これらに反し MnO_2 , $CaCO_3$ に対しては、濃度によりわずかに増減があるがほとんど分散力を示さなかった。

混合系についての結果を Fig.-4 に示す。 TiO_2 に対しては、 C_{16-18} は 0.001 mol/l で 98%、リシノール酸ナトリウムおよびラウリン酸ナトリウムは 0.0002 mol/l でいずれも 97% と非常に良い。これらの混合系では単独系とほとんど同じであった。ほかの塩および比較物質の場合は 80~97% であり、アルカリ土金属塩とくにバリウム塩がやや悪くなったががいしてきわめて良かった。ステアリン酸塩も酢酸塩もそれぞれの金属についてはほとんど同じであった。CB に対しては C_{16-18} は 67%、リシノール酸ナトリウムおよびラウリン酸ナトリウムはそれぞれ 22%, 6% である。これらの混合系では単独系の和よりやや低下した。ほかの混合系の場合は 42~63% であり、リシノール酸塩ではいずれもやや低下し、アルカリ土金属塩がやや悪く、遊離酸はさらに悪い。ラウリン酸塩ではバリウム塩が最も低下した。 MnO_2 に対しては、単独系はいずれも 3% と悪いが、これらの混合系では相乗効果が大であり、リシノール酸ナトリウム系で 23%、ラウリン酸ナトリウム系で 19% を示した。他

Fig.-4 Dispersing power for several substances of aqueous mixed solutions of C_{16-18} :metal soap [5:1 in molar ratio; 0.001:0.0002 (mol/l)].

の混合系は 2~33% であり、バリウム塩が最高を示した。ステリアン酸塩は同等に良かったが、酢酸塩、遊離酸およびメチルエステルはきわめて悪かった。 $CaCO_3$ では単独系、混合系ともほとんど分散せず、バリウム塩のみわずかに良かった。

結局、 MnO_2 に対する効果が最もすぐれ、 TiO_2 , CB ではやや低下し、アルカリ土金属とくにバリウム塩がいずれの場合も最も特長を発揮した。

3.3 抗菌力

各種の酵母、かび、細菌に対する抗菌力の試験を行ったうち、*S. cerevisie* (ビール酵母)、*A. niger* (黒カビ) および *R. japonicus* (アミロ法カビ) に対する結

Table-2 Anti-bacterial action of aqueous mixed solutions of C_{16-18} :metal soap (5:1 in molar ratio) against several yeast and moulds [30°C, 3 days].

Kind of soap in mixture	<i>S. cerevisie</i>			<i>A. niger</i>			<i>R. japonicus</i>		
	C_{16-18}	Soap	Mixture	C_{16-18}	Soap	Mixture	C_{16-18}	Soap	Mixture
NaRi	>2000*	400	>2000**	>2000	1000	>2000	>2000	2000	>2000
RaRi ₂	"	—	>2000	"	—	>2000	"	—	>2000
BaL ₂	"	—	>2000	"	—	>2000	"	—	>2000
HRi	"	—	>2000	"	—	>2000	"	—	>2000

* Minimum inhibitory concentration ($\times 10^5$ mol/l), **Concentration of C_{16-18} in the mixture.

果を Table-2 に示す。単独系では、 C_{16-18} は最小発育阻止濃度が >2000 (mol/l $\times 10^5$) でまったく抗菌力はない。リシノール酸ナトリウムは微生物の種類によりやや抗菌力を示す場合もあり、*S. cerevisie* では 400 とかなり強い。しかし混合系ではいずれも >2000 となり、まったく抗菌力はない。他の混合系の場合もいずれも >2000 で無効であった。ほかの微生物、すなわち *C. utilis* (飼料酵母)、*A. oryzae* (コウジカビ)、*A. awamori* (黒コウジカビ)、*P. citrinum* (青カビ) の場合もいずれも >2000 でまったく無効であった。発育状態についても特に変化はみられなかった。

3.4 サビ止め力

C_{16-18} , ナトリウムセッケンの単独系および混合系と、バリウムセッケンの混合系の、軟鉄板に対するサビ止め力の経日変化を Fig.-5 に示す。水の場合は、浸セキ直後より発サビが始まり 5~10 日で板の全面が黒カッ色化し、部分的に孔食を生じ、水中には茶色のサビが多量に沈降堆積する。50 日間の単位時間当たりの腐食量には時間とともにいくぶん増加する傾向があるが不規則な変化はなかった。 C_{16-18} はやや腐食性があり、重量減少は水の約 1/5 であった。腐食状態 (板面の変化、沈殿の色など) は水の場合と本質的に変わらない。リシノール酸ナトリウムの場合にはかすかに茶色の孔食を生ずるが、重量減少はごくわずかである。ラウリン酸ナトリウムでは前者とほぼ同様でわずかに劣る。混合系ではいずれもきわめて良くなる。ナトリウムセッケン系では C_{16-18} の腐食性がほとんど押さえられ、セッケン単独系の腐食減量とほぼ等しくなる。バリウムセッケン系ではさらにすぐれ、板の光沢もまったく変わらず、重量減はゼロに近い。

同じ試料についての、濃度による腐食量の変化 (10 日間) を Fig.-6 に示す。上部の横軸の金属セッケン濃度は下部の C_{16-18} 濃度の 1/5 にとっている。したがって単独系二つの混合結果が同一座標軸により表わされる。 C_{16-18} は各濃度を通じ腐食性を示すが、0.001 mol/l 付近に極小がある。リシノール酸ナトリウムは 0.0001 mol/l 以上はほとんど腐食性がない。この濃度以下では急激に悪くなり、約 0.00001 mol/l で水とほぼ同じになる。ラウリン酸ナトリウムもほぼ同様な傾向を示すがやや劣っている。混合系の結果はつぎのようである。リシノール酸ナトリウム系では 0.001 mol/l (以下、混合系は C_{16-18} の濃度で示す) 付近はセッケン単独系と同じくほとんど腐食しないが、0.01 mol/l では C_{16-18} の傾向が現

Fig.-5 Rust-preventive power for soft iron of aqueous mixed solutions of $C_{16}-18$: metal soap [5 : 1 in molar ratio; 0.001 : 0.0002 (mol/l)], [Metal plate; $12 \times 50 \times 1$ mm, soaked in 10 ml of the sample solution, 30°C].

われやや悪くなる。0.0001 mol/l 付近では単独系の中間を示すがさらに低濃度ではやや良くなる。ラウリン酸ナトリウム系は前者とほとんど同様な傾向を示した。バリウム塩ではさらにすぐれ、0.0005 mol/l 以上はほとんど腐食せず、これ以下の濃度でも腐食量は少ない。リシノール酸塩のほうがややまっていた。

$C_{16}-18$ およびナトリウムセッケンの単独系と各種金属セッケン混合系についての腐食量 (10 日間, 0.001 : 0.0002 mol/l) を **Fig.-7** に示す。水では -54.1 mg/dm^2 のところ。 $C_{16}-18$ では -19.0 mg/dm^2 であり、

Fig.-6 Rust-preventive power for soft iron of aqueous mixed solutions of $C_{16}-18$: metal soap [5 : 1 in molar ratio; 0.001 : 0.0002 (mol/l)] [10 days].

Fig.-7 Rust-preventive power for soft iron of aqueous mixed solutions of $C_{16}-18$: metal soap [5 : 1 in molar ratio; 0.001 : 0.0002 (mol/l)] [10 days].

リシノール酸、ラウリン酸各ナトリウム塩ではそれぞれ -0.8 、 -1.5 mg/dm^2 ときわめて良い。混合系では金属セッケンは $-0.4 \sim -3.1 \text{ mg/dm}^2$ でいずれもすぐれているが、アルカリ土金属塩がアルカリ金属塩よりややまざる。ステアリン酸塩はかなり劣り $C_{16}-18$ 単独系より悪くなるが、酢酸塩はかなり良くラウリン酸塩に近かった。メチルエステルはアルカリ金属塩と同等の効果を示

Fig.-8 Rust-preventive power for aluminum of aqueous mixed solutions of $C_{16}-18$: metal soap [5 : 1 in molar ratio; 0.001 : 0.0002 (mol/l)].

Fig.-9 Rust-preventive power for aluminium of aqueous mixed solutions of C_{16-18} : metal soap [5 : 1 in molar ratio; 0.001 : 0.0002 (mol/l)] [10 days].

したが、遊離酸は最も悪かった。

つぎに、 C_{16-18} とナトリウムセッケンの単独系および混合系と、バリウムセッケンの混合系のアルミニウム板に対するサビ止め力の経日変化を Fig.-8 に示す。蒸留水の場合は 5~10 日で急激に腐食、増量し、約 25 日で重量増加量が最大に達し以後ほぼ一定を保つ。板の表面は灰カッ色に肥厚し、水中にサビは沈積しない。 C_{16-18} ではこれとは逆にやや減量し、20 日以降はやや減少の割合が低下する。溶液中には白色のサビが少量沈積した。リシノール酸ナトリウムでは 10 日目まではほとんど変化がなかった。ラウリン酸ナトリウムではこれより悪くかなり増量した。混合系ではリシノール酸ナトリウム系ではきわめて良く、顕著な相乗効果を示した。ラウリン酸ナトリウム系ではやや劣り、セッケン単独の場合と逆にやや減量し表面は灰白色となった。バリウム塩混合系ではいずれも良く、重量および表面の変化はほとんどなかった。

アルミニウムに対する濃度による腐食量の変化 (10 日間) を Fig.-9 に示す。 C_{16-18} の場合は 0.001 mol/l 以上ではやや減量する。この濃度以下では急激に増量し 0.0001 mol/l 付近でほぼ水の値に一致する。リシノール酸ナトリウムでは 0.0002 mol/l 以上での変化はほとんどなく、この濃度以下ではかなり増量し 0.00001 mol/l 付近でほぼ水の値に一致する。ラウリン酸ナトリウムでは、0.002 mol/l 以下での変化はみられないが 0.0002 mol/l 付近では前者よりかなり劣る。混合系の場合にはつぎのようであった。リシノール酸ナトリウム系の場合は、0.001 : 0.0002 mol/l 以上で

Fig.-10 Rust-preventive power for aluminium of aqueous mixed solutions of C_{16-18} : metal soap [5 : 1 in molar ratio; 0.001 : 0.0002 (mol/l)] [10 days].

はわずかに減量し各単独系の間になる。これ以下の濃度では C_{16-18} と大差ない。ラウリン酸ナトリウム系では前者と似ているが、同濃度以下ではややまさる。リシノール酸バリウム系の場合は 0.001 : 0.0002 mol/l 以上ではほとんど腐食せず、これ以下の濃度ではラウリン酸ナトリウム系の場合と類似している。ラウリン酸バリウム系では同濃度以上でわずかに減量し、以下では重量が漸増するが最も腐食しにくい。

各種金属セッケンを用いた場合の結果を Fig.-10 に示す。水では +114.2 mg/dm² のところ、 C_{16-18} では、-4.9 mg/dm²、リシノール酸ナトリウムおよびラウリン

Fig.-11 Rust-preventive power for brass of aqueous mixed solutions of C_{16-18} : metal soap [5 : 1 in molar ratio; 0.001 : 0.0002 (mol/l)] [10 days].

酸ナトリウムでは -0.3 および $+84.9 \text{ mg/dm}^2$ である。混合系のリシノール酸およびラウリン酸塩では、いずれも $-0.6 \sim -3.9 \text{ mg/dm}^2$ とすぐれており、金属の種類による差は特でない。メチルエステルでは同等であるが遊離酸はわずかに劣る。ステアリン酸塩ではかなり悪く、酢酸塩では非常に悪い。

黄銅に対する濃度による腐食量の変化は Fig.-11 のようである。この場合は今までの諸例に比し、水、単独系、混合系とも腐食量がきわめて少なく、とくに水の値が小さくて、試料溶液のほうが劣る場合が多かった。まず水では増量は微量であるが、表面は部分的にカッ色化した。C₁₆-18 ではやや減量し 0.0001 mol/l に極小がわずかにみられ、表面は部分的にカッ色化した。ナトリウム塩ではやや黄カッ色を帯びて増量し、特にラウリン酸塩の高濃度では灰白色となった。混合系では、C₁₆-18 単独系の場合と傾向が類似しているものが多く、中ではリシノール酸ナトリウム系の低濃度域の一部、およびラウリン酸バリウム系の中濃度以下がすぐれていた。

各種金属セッケンを用いた場合の結果を Fig.-12 に示す。リシノール酸およびラウリン酸系では水および C₁₆-18 単独系の間の範囲にわたり、とくに一定の傾向はみられなかった。ステアリン酸塩および酢酸塩は特に悪かった。

結局、サビ止め力では、軟鉄に対し、中濃度以上でリシノール酸およびラウリン酸のアルカリおよびアルカリ土金属塩、やや低濃度ではアルカリ土金属塩が水および C₁₆-18 に対する効果を顕著に発揮した。これらに比して黄銅の場合の効果は小さかった。軟鉄、アルミニウムの場合は、重量変化の小さいものほど金属板面の見掛けの変化（光沢、色など）も少なかったが、黄銅の場合は必ずしも同様ではなかった。

Fig.-12 Rust-preventive power for brass of aqueous mixed solutions of C₁₆-18 : metal soap [5 : 1 in molar ratio; $0.001 : 0.0002 \text{ (mol/l)}$] [10 days].

4 考 察

Fig.-1 において、対 HLB 曲線に極大、極小などがみられた。しかし、既報³⁾に述べたように用いた油の構造上の相互関係、HLB の範囲などから、極大の生じた位置がその試料の最適 HLB とは必ずしもいえない。C₁₆-18 の HLB は Griffin⁴⁾ の計算式

$$\text{HLB} = E/5 \quad (E: \text{エチレンオキシド基の重量分率})$$

によれば 15.3 となる。しかし実験結果では 15 付近の油はいずれも悪く 12.5 付近で極大を示した。ナトリウムセッケンでは類似した構造の LP と K に対しかなり効果が異なり、また極大値が一つではない。両セッケン間には、水酸基と不飽和結合の存在の有無により挙動にかなりの相違が予想されるが、HLB の計算値はラウリン酸塩では 20.8 (小田式⁵⁾)、20.4 (Davies 式⁶⁾)、リシノール酸塩は 20.9⁵⁾、19.9⁶⁾ と非常に近接しており、実験結果もかなりよく似ていた。ここでは HLB の絶対値よりも単独系と混合系の相関関係を主として考える。

混合系の LP, K に対する乳化力は C₁₆-18 単独系の場合よりやや減少した。すなわち、乳化力の劣るセッケンの影響がいくらか現われている。CO に対しては、相乗効果はないが C₁₆-18 に対するセッケンの添加効果としては現われている。

乳化力では試料の濃度も一要素であり、リシノール酸ナトリウムも高濃度 (0.004 mol/l) ではセチルアルコールによかった²⁾。しかし混合系では DPC との場合も本報の結果と同じく K 付近に極大を生じたバリウム塩の場合も同様であった。混合系の HLB に相加性が成り立つとして計算すると、C₁₆-18 + ナトリウムセッケン (HLB; 20 とする); (5 : 1 mol 比) = $(15.3 \times 5 + 20 \times 1) / 5 + 1 = 16.1$ となり、バリウムセッケンでは C₁₆-18 よりやや低下するはずである。しかし実験の結果 K 付近に最も適したことは、DPC とセッケンの混合系の結果³⁾ と共通している。セッケン（とくに金属のイオン化傾向の小さいほう）が K に適し、C₁₆-18 の場合に相乗効果が現われなかったのは C₁₆-18 自身がすぐれていたためと考えられよう。ラウリン酸バリウムのみ例外的に悪かったが、この点は分散力の場合とやや共通している。

分散力では一般に 1) 粒子表面の問題、2) 連続相の問題（保護コロイド力）に影響され、1) は電氣的、機械的の二つの場合に分けられる。非イオン界面活性剤では 1) の作用は粒子表面の強固な皮膜形成により行なわれ、粒径の大きい無機質顔料に対しては無効で、有機物質の分散にむくことが多い。このことは Fig.-3 の結果の親水性無機顔料の MnO₂、CaCO₃ にはまったく悪く、有機質の CB にはかなりよかったことから支持される。TiO₂ にきわめて良かったのは、TiO₂ が強親水性で水のみでもきわめて良く、これに対し C₁₆-18 が低下はさせなかったといえよう。

一方、陰イオン界面活性剤は水中での分散には一般に

すぐれており、CB には非イオン界面活性剤より劣るものも多いが他ではまさることが多い。 MnO_2 にもある程度分散力を示す。供試ナトリウムセッケンの場合も、かなり低濃度であるが、いくぶんこれらの傾向が現われている。混合系の結果は以上の観点からみると、非イオン界面活性剤に、陰イオン性の加わった効果と解釈できよう。この結果はアルカリ金属塩のみならずアルカリ土金属塩も同様であり、既報¹⁾の電導性の結果をも裏書きする。すなわちアルカリ土金属塩も陰イオン界面活性剤として作用していることを意味する。

最初に述べた分散力における粒子表面の問題で、粒子が接近したとき van der Waals 力による凝集を妨げるのは、表面電荷と表面に存在する水和層である。粒子表面に吸着するイオンの水和の程度が分散に影響を与え、陽イオンでは陰イオンの場合ほど明りょうではないが

の水和の序列が Hofmeister 順列として知られている。しかし、実験結果の各分散質に対する場合に示された金属の序列は、Li などがいいほうではあるが、一般にこの序列に従うとはいいがたい。水和以外の要素の影響が大きいのであろう。

混合系についても濃度の変化は、当然考慮せねばならないが、本報の結果は既報の DPC とセッケンの混合系の結果³⁾とほとんど矛盾しなかったことから、実験結果が本混合系における分散力のほぼ代表的結論を与えたと考えてよいと思われる。

抗菌力では、非イオン界面活性剤と各種殺菌剤、防腐剤の混合効果について、古くから多数の報告や総説がある。陽イオンおよび两性界面活性剤との場合も少なくない。これらはいずれも殺菌剤を用いる場合に、難溶性の殺菌剤の分散や乳化のためあるいは、他の目的で非イオン界面活性剤を共用し、その際生じる現象、主として後者による阻害作用を検討している。そもそも非イオン界面活性剤はほとんど殺菌力はなく、かえって培養基との接触効果などから細菌の培養を促進する Tween 80 (T 80) の例がある⁷⁾。しかし皆無というわけではなく、ノニルフェノールポリオキシエチレンエーテルではいくぶん抗菌力を示す物もある^{8), 9)}。陰イオン界面活性剤では抗菌力は強くないために、非イオン界面活性剤と共存した場合の結果は、抗菌力に関してはあまり見あたらない。本研究はこの場合に相当するが、殺菌剤と非イオン界面活性剤の相互作用という意味では、いずれも共通の問題が関係するはずである。

阻害作用にはつぎのような諸例がある。Necedly¹⁰⁾ による T 20 と各種殺菌剤の混合効果では、8-オキシキノリン硫酸塩、フェニル水銀ホウ酸塩などの抗力は不活性化されるが、プロピル- α -オキシ安息香酸エステルなどは影響を受けない。旭¹¹⁾はフェノールに及ぼす各種界面

活性剤の影響を詳細に検討している。すなわち T 80 などの阻害効果が各界面活性剤の cmc 付近以上で現われるので、阻害はにミセルが関与していると思われ、また非イオン、および陽イオン界面活性剤混合系の場合も含めて、これらの高濃度のときは陽イオン界面活性剤およびフェノールの効力が非イオン界面活性剤による可溶化のため相殺され、低濃度でのみ両者のおおのの効果ないし相乗効果が現われる。Moore ら^{12), 13)}によると非イオンおよび陽イオン界面活性剤混合系では、両者の mol 比が 1:4 のとき後者の効果が最大である。Mulley ら¹⁴⁾、Beckett¹⁵⁾、Higuchi ら¹⁶⁾、Guttman ら¹⁷⁾の結果では、フェノール、クレゾールなどの酸性 H 原子と非イオン界面活性剤のポリオキシエチレン基 (POE) の親電子的 O 原子間の水素結合がおもな相互作用であり、疎水部の会合も与かること、水素結合しにくいような殺菌剤は阻害されにくいもうよであることなどが示されている。Marx ら¹⁸⁾は、Tween 系に阻害される物が多いが α -オキシベンゾエートは共用できることを確かめ、一般に共用できる条件は 1) 非イオン界面活性剤を低濃度で用いる。2) 殺菌剤の量を増す、3) アルコール、ポリオールなどを併用する、4) 殺菌剤を組み合わせるなどであると述べている。

Parker ら¹⁹⁾は Coulter counter により菌の胞子の膨潤の度合を調べ、T 80 (2%) により Paraben などの殺菌力が阻害されるが、高濃度 (0.17%) でのクロロクレゾールやフェニル水銀硝酸塩 (0.004%) は阻害されないことを報告している。Kostenbauder²⁰⁾ によると T 80 > ショ糖エステル、プルロニック F 68 > ポリエチレングリコール > CMC (カルボキシメチルセルロース) の順に阻害しやすく、パラベンエステルでは $\text{C}_3 > \text{C}_2 > \text{C}_1$ の順に阻害されやすい。すなわち左の物ほど全殺菌剤/遊可溶離殺菌剤が大、つまり化されやすい。長鎖親油基を持たない CMC などが阻害しにくいことが、疎水基による相互作用が一要素であることを示している。Deluca ら²¹⁾は平衡透析を用い T 80 と陽イオン界面活性剤の相互作用を調べた。その結果 T 80 の 1% の場合は CPC (セチルピリジニウムクロリド) の 95%、ADBAC (アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロリド) の 50%、0.1% の場合は CPC の 60% が結合して不活性化される。メチルセルロース、PVP、PEG とでは CPC とメチルセルロースの場合を除きいずれも結合しない。

Wedderburn²²⁾は多数の組合せについて検討を行ない、非イオン界面活性剤と殺菌剤の型、濃度および微生物の種類により、効果を示す critical ratio が異なること、T 80、T 60、S 20 (スパン 20) などは、特定の濃度以上でいずれも阻害することを報告している。この際非イオン界面活性剤は特定の細菌の細胞膜に影響を与え、殺菌剤に抵抗しやすくしているようであるが、効果は一

定でなくまた著しくはないので大きい要素にはならないと述べている。Barr ら²³⁾は T60 などに約 50 種類の殺菌剤を加えて検討した結果、ソルビン酸など約 10 種類の物が、特に高濃度添加した場合阻害されなかった。Donbrow ら²⁴⁾は POE セチルエーテルと安息香酸の系を紫外線吸収スペクトル、NMR などにより検討し、後者が前者の親油鎖に可溶化し、POE 鎖とカルボキシル基が水素結合していることを確かめた。

一方、非イオン界面活性剤が殺菌剤の効果を促進する例も二三知られている。Pisano ら²⁵⁾の結果によると、メチルパラベンと T80 が高濃度で共存すると阻害されるが低濃度ではされない。その際単独では 0.0075~80% を要したものが 0.0065% で効果を示す。すなわち低濃度では T80 のミセルと相互作用はないわけであって T80 の単分子の表面張力低下などで効果が増したと説明している。Delmotte²⁶⁾はノニルフェノール POE エーテルと ADBAC の系で、POE 鎖長により、阻害されるものと、ADBAC の $10^{-3} \sim 10^{-4}$ g/l の範囲内で効力の増加したものがある結果を得ている。

これらの諸研究の結果、かなりの程度まで相互作用、溶液状態の解明は進んできているが、抗菌作用自体の複雑さや混合溶液の諸状態（乳化、分散、可溶化など）の複雑さも関係し、未解決の点も多い。

本研究における試料は、上述の諸例においては添加物が低分子量のイオン性ないし非イオン性物質、あるいは高分子量の陽イオン性物質であるのに比し、高分子量の陰イオン性物質である点がやや異なるが、溶液状態としては一応類似の概念が適用できよう。とくにソルビン酸は低分子量であるが構造、溶解性など ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$, 溶解度 (水); 0.16 wt%/23.3°C) はリシノール酸とやや似ている。Barr ら²³⁾の結果では T60 の 5% に対しソルビン酸が 0.05% では阻害され 0.2% では効果を示す。

本研究では $\text{C}_{16}\text{-18}$ 約 0.1% に対しリシノール酸（単独の抗菌力は測定していないが、遊離長鎖脂肪酸にある程度抗菌性のあることは浅原ら²⁷⁾の結果からも予想される）は約 0.004% で阻害されている。バリウム塩などは分散状態での抗菌性は弱い、油溶液中で防バイ剤などにも使われるのでかなりの効力は考えられる。ナトリウム塩の場合もあわせ、また DPC との系で相乗効果も現われた³⁾ことを考えあわせると、本混合系ではかなりあるいは完全に不活性化されているともいえる。ソルビン酸の例とは濃度、混合比も異なるので単純には比較できない。しかし水溶性の充分にあるナトリウム塩も不活性化されたことは、やはり脂肪酸基が可溶化され、その極性部と POE との結合も考えられる。

金属塩では電導度の測定結果から溶液中に充分な量の金属イオンの存在が証明されたので、これらは菌体に対

用できるはずである。しかし Bone ら²⁸⁾の長鎖アルキル硫酸エステル金属塩などについての結果では、水銀、銀を除くと、銅、鉄その他の金属塩では無機塩よりはるかに抗菌力が強いことが示されている。すなわち、水銀など以外では、金属イオンのみでは効力は少なく、長鎖親油基の効果が大きいことがわかる。この事実からも本混合系における脂肪酸部の可溶化の予想が支持されよう。

防食性界面活性剤の作用は、極性基が金属面の局部電池の両極に吸着し、単分子ないし多重層膜を形成し、水分や酸素の金属面への到達を防止するという機構が現在ほぼ定説となっている。この際サビ止め剤として要求されることは、1) 金属面への迅速な吸着、2) 吸着力が大、3) 炭化水素鎖の遮蔽域が大、などである。1) では分子が小さく、溶媒に親和性が大、すなわち分子状態で存在できるほうが有利であるが、程度が過ぎると金属面への吸着⇌脱離、の平衡が右へずれる。吸着、脱離の頻度が多いと、その間ゲキにさびやすく、また 2) および 3) の条件からはずれてくる。

アミン誘導体その他をサビ止め剤とした場合の諸問題について、藤井らその他の多数の研究がある。吸着能としては炭素数が多くかつ親油性の構造ほどサビ止め力は大であり²⁹⁾、分岐がとくに極性基近くに存在すると緻密な膜ができず低下する³⁰⁾が、不飽和部は、多いほうが良い³¹⁾。吸着物質どうしの相互作用（水素結合など）が少ないほうが金属への吸着には有利である³²⁾。第一ないし第三級の長鎖、アミンと長鎖脂肪酸の組合せが有効であり、種々のモル比比の場合について検討されている³³⁾。1:3 では窒素含有量に効果が比例し、効果は 4 本のアルキル基の総合（アミンの物でも酸の物でもよい）による³⁴⁾。分散剤を併用すると効果的であるが、分散剤の作用が強すぎると金属面に洗淨的に働き不利となる³⁵⁾。

$\text{C}_{16}\text{-18}$ はアルミニウムに対する高濃度の場合を除きやや腐食性があるが、水の場合に比べるとかなり抑制はしている。しかし大部分の場合に混合系はさらにすぐれており、単独系との比較から、セッケンが完全にあるいはかなり優先的に作用している場合が多いと考えられる。金属セッケンは、すでに油中でサビ止め剤として用いられているが、本混合系のように水中において可溶化され分子状で作用する場合も、界面での挙動は大差ないものと思われる。

セッケン分子は水溶性のアルカリ塩でもカルボキシル基による吸着力がかなり強い。本実験に使用したリシノール酸ナトリウムを用いて織戸ら³⁶⁾の行なった触媒貯蔵実験の結果はつぎのようであった。展開したラネーニッケル 3g をリシノール酸ナトリウムの 0.5 g/100 ml 水溶液 40 ml 中に 150 日間貯蔵し、特定の日に取り出して洗浄後、ベンゼンの水素添加に用いた。水素吸収速度 (ml/min) で活性を現わすと、10日目 19 (水酸化ナト

リウムを用いた場合は 10 日目および 60 日目がそれぞれ 328 および 250, SDS では 133 および 76 となり, 他の物質に比し著しく活性が低下した。この理由として, 用いた洗浄法 (水; 180 ml×10 回, イソプロパノール; 20 ml×5 回, シクロヘキサン; 20 ml×5 回-デカンテーション) では吸着したセッケンが取りきれず, 活性中心が被覆されることが要因と考えられる。

この場合, またサビ止め試験の場合のいずれもセッケン分子の金属のほうがイオン化傾向が大であり, 複分解反応を行なう可能性もある。近年, 金属面上での脂肪酸の化学吸着では金属セッケン生成反応が行なわれているという Walker ら³⁷⁾, Smith ら³⁸⁾ および Grindstaff ら³⁹⁾ の報告がある。Smith らの結果によると, 有機溶媒中で金属面が脂肪酸に接触するとただちに単分子層ができる。新鮮な金属表面は常温で電子を放ち, 吸着した脂肪酸と反応する。

軟鉄板の場合は鉄セッケンを生ずるわけであり, もし脂肪酸基が反応して結合すると鉄板が重量増加するはずである。いまラウリン酸ナトリウムが反応したとすると軟鉄板の重量増加量 ΔW は

$$\Delta W = \frac{MW}{N} \cdot \frac{SA}{MA}$$

ここで MW (ラウリン酸残基の分子量): 199, N (アボガドロ数): 6.023×10^{23} , SA (金属板の表面積): $13.24 \times (10^8)^2 \text{ Å}^2$, MA (ラウリン酸の均密充てん単分子膜における分子占有面積): $20.5^{40)}$ を代入すると $\Delta W = 2.13 \times 10^{-6} \text{ g}$ となる。実際には, 金属の表面は酸化被膜におおわれており, 被膜ができると表面の粗度の増加することに伴って見掛けの吸着量は増大する⁴¹⁾。したがって ΔW はこれより大であろうが, いずれにしてもこの程度の量では通常の化学テンピンにはもちろん感じないので重量変化のみではわからない。しかし別個に合成したラウリン酸鉄は茶カッ色, 水不溶性の固体であり, 金属板表面でこのものが生成すれば茶カッ色を呈する可能性がある。実験結果では変色はなく, 白銀色で金属光沢を失なわなかった。

また複分解により鉄セッケンが生じて面より離脱し, さらに脂肪酸塩が逐次補給され溶液中の全量が反応したとすると, 鉄の減量 $\Delta W'$ は

$$\Delta W' = AW \cdot \frac{C}{Va} \cdot \frac{V_0}{1000}$$

ここで AW (Fe の原子量): 55.85, C (試料溶液中の脂肪酸塩の濃度, mol/l): 0.002 (の場合), Va (Fe の原子価): 3 (第 2 鉄塩とする), V_0 (試料溶液の ml 数) では $\Delta W' = 3.7 \times 10^{-4} \text{ g}$ となる。また生成鉄塩の全量 W は

$$W = 3.7 \times 10^{-4} \times \frac{MW'}{AW}$$

ここで MW' (ラウリン酸鉄 (III) の分子量): 653.8

であり $W = 4.33 \times 10^{-3} \text{ g}$ となる。減量, 生成量とも最も効果のあった場合の実験例より大であり, 前例と合わせると巨視的には複分解反応の可能性が多いとは考えにくい。^{*}既述の Smith らの結果でも有機溶媒中で機械有上げした直後の吸着量が多いが, 時間がたつと表面の活性を失い吸着量が減少している。また成瀬ら⁴³⁾は軟鋼の油焼け現象を調べ, 添加脂肪酸の種類や添加方法により異なることから, 単純に金属セッケン被膜の生成によると結論できないとしている。

遊離脂肪酸を用いた場合は, いずれも防食効果は悪かった。電導性の測定結果から, ほとんど解離していないことが判明しているが, メチルエステルは悪くないので解離が必要条件とは必ずしもいえない。また電導性の高い金属塩, とくにアルカリ土金属塩がよい傾向を示していることは, 一般に腐食に影響の強い溶液中の電導性も, この場合は一義的には関係が少ないといえる。バリウム塩が低濃度でまさる傾向を示すことは, 複数の脂肪酸基を有するため, 占有面積が大であることも考えられる。各種脂肪酸残基間の性質の相違はほぼつぎのようである。すなわち, それぞれの点で有利なのは, 占有面積および吸着力では水酸基および二重結合の存在からリシノール酸, 水溶性および緻密な膜の形成ではステアリン酸である。実験結果ではステアリン酸塩は一部の金属塩についてのみであるが最も悪く, ほか脂肪酸は金属により一概にいえない。溶解している点ではいずれの塩もほぼ変らないわけであるが, 非イオン界面活性剤と共存している点で, セッケンの単独系とは吸着状態に当然相違があるはずである。脂肪酸は極性部の水素結合による会合性が強いが長鎖になると弱まる。会合しにくいほど金属への吸着には有利である。この点, セッケン分子は C_{16} -18 の 1/5 mol であり, 相互には接触できない程度に離れているはずである。この場合可溶化して C_{16} -18 の分子に強固に van der Waals 力により結合しあるいは包み込まれていては自己会合よりさらに不利になるとも考えられる。ステアリン酸塩ではその可能性も強い。

金属面に作用するためには, 当然極性部は混合ミセル外に露出せねばならず, セッケンの性質が優先的に現われるためには, 脂肪酸基も直接作用できるように露出せねばならない。この際特に水不溶性のセッケンの場合でも, 溶液は透明であるからセッケン分子の外相は C_{16} -18 に覆われていなければならない。相乗効果を生ずる場合は, それぞれの単独の場合とは異なる状態にあることであろうし, C_{16} -18 の影響が現われるときはこの分子の少なくとも一部は, 直接面に接触している可能性もある。いずれにしても濃度によりまた金属板により単独系, 混合系の相互関係に相違のあることは, 吸着状態お

^{*}1 混合ミセル溶液中ではセッケンが金属塩溶液により複分解される⁴²⁾。

よび混合ミセル状態が一定ではないことを示している。

各金属に対し混合系では 0.001~0.0001 mol/l (C₁₆-18 として) に有効濃度の下限がみられた。この際溶液中に存在する分子数 M' と、金属板上に単分子膜を作った場合の分子数 M との比は

$$\frac{M'}{M} = \frac{N \times C \times V_0 / 1000}{SA / MA'}$$

ここで C : 0.001 mol/l, MA' (C₁₆-18 の分子占有面積) : 60 Å² (仮定) とすると $M'/M = 2.73 \times 10^3$ となる。すなわちこの濃度においては、金属板表面に単分子膜で吸着する数の約 3 千倍の分子が存在するわけである。セッケンの単独系もほぼ同様である。既述のように複分解的に作用すれば、はるかに低濃度でもよいわけであり、また上記の濃度では別の分子が連続的に補給できる。しかし本実験において、液量ないし金属板の大きさを変えても有効濃度範囲にほとんど影響はない。すなわちサビ止め力と上記 M'/M とは無関係で、液の濃度のみ支配される。Greenhill⁴⁴⁾ によれば脂肪酸の金属面上への吸着は、大体 Langmuir 型の単分子層飽和吸着を示す。既述の Smith らの結果も同様である。Hackerman ら⁴⁵⁾ の結果では、脂肪酸以外の化合物たとえば、ステアロアミドの銅鉄粉上への吸着等温線によると、多分子層吸着が行なわれ、総吸着量は濃度とともに増すが非可逆的吸着量は 0.001 mol/l (ベンゼン中) 付近でほぼ一定に達している。実験結果の有効限界濃度はほぼこの濃度に近いと考えられる。

有効限界濃度付近での経日変化の結果 (Fig.-5) は、単独系、混合系とも単位時間当たりの腐食量がほとんど一定を示した。このことからこれらの濃度、時間の範囲でいずれも分解その他の変化を起こしていないことがわかる。

諸性質の結果を比較すると、C₁₆-18 に対するセッケンの添加効果は乳化力、分散力においていくぶん現われたが、とくに抗菌力でまったく現われず、サビ止め力ではきりと現われた点が際立った特長である。C₁₆-18 のミセル中に可溶化され厚い POE 鎖の水和層にかこまれていると考えられる金属セッケンが、外相中の細菌にはまったく作用できないにもかかわらず、金属板には作用できる結果を生じたわけである。既報¹⁾において表面張力低下能はさほどすぐれておらず、さらにクロム面に対する接触角が、がして必ずしも良い値を示さなかったことから考えると、サビ止め力の結果は、やや例外的であるが、セッケン分子の生体と金属板に対する親和力の相違が現われたものと一応考えられる。

CMC も当然考慮に入れなければならないが、ミセル量その他の測定結果も含め別報の予定である。

本研究に当り実験に御協力戴いた久保宏平氏 (当時東京農工大学農学部卒研生) ならびに X 線分析をお願いした元当所阿部文男技官に厚くお礼申し上げます。

昭和 41 年 10 月 26 日、油化学研究発表会にて発表。

(昭和 44 年 10 月 17 日受理)

文 献

- 1) 鈴木, 油化学, **17**, 566 (1968)
- 2) 鈴木, 油化学, **18**, 136 (1969)
- 3) 鈴木, 工化, **72**, 2253 (1969)
- 4) W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **1**, 311 (1949)
- 5) 小田, 帝人タイムス, No. 242, 10 (1952)
- 6) J.T. Davies "Proceeding 2nd International Congress of Surface Activity" **1**, 426 (1957)
- 7) 美間, 化学の領域, **7**, 692 (1953)
- 8) 鈴木, 第 21 回コロイドおよび界面化学討論会, No. 71, (1968.11)
- 9) C.R. Smith, *Soap Sanit. Chem.* **27** (9), 130 (1951)
- 10) O. Nejedly, III International Kongress für Grenzflächenaktive Stoffe D/N/2 Nr. 38 (1960)
- 11) 旭, 関西医学, No. 20, 2857 (1960)
- 12) C.D. Moore, R.B. Hardwick, *Mfg. Chemist*, **27**, 305 (1956)
- 13) C.D. Moore, R.B. Hardwick, *Mfg. Chemist.*, **29**, 194 (1958)
- 14) B.A. Mulley, A.D. Metcalfe, *J. Pharm. Pharmacol.*, **8**, 776 (1956)
- 15) A.H. Beckett, *Soap Perfumery Cosmetics*, **31**, 454 (1958)
- 16) T. Higuchi, J.L. Lach, *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed.*, **43**, 465 (1954)
- 17) D. Guttman, T. Higuchi, *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed.*, **45**, 659 (1956)
- 18) H. Marx, T. Sabalitschka, E.E. Boehm, *Am. Perfumer Cosmetics*, **83** (4), 39 (1968)
- 19) M.S. Parker, M. Barnes, T. J. Bradley, *J. Pharm. Pharmacol.*, **18**, Suppl., 103 S (1966)
- 20) H.B. Kostenbauder, *Am. Perfumer Aromatics*, **75** (6), 28 (1960)
- 21) P.P. Deluca, H.B. Kostenbauder, *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed.*, **49**, 430 (1960)
- 22) D.L. Wedderburn, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **9**, 210 (1958)
- 23) M. Barr, L.F. Tice, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **46**, 445 (1957)
- 24) M. Donbrow, C.T. Rhodes, *J. Pharm. Pharmacol.*, **18**, 424 (1966)
- 25) F.D. Pisano, H.B. Kostenbauder, *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed.*, **48**, 310 (1959)
- 26) A. Delmotte, *Tenside*, **4**, 217 (1967)
- 27) 浅原, 柳瀬, 工化, **56**, 442 (1953)
- 28) J.N. Bone, D.W. O'day, *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, **47**, 795 (1958)
- 29) T.P. Hoar, R.P. Khara, Symposium sur les Inhibiteurs de Corrosion p. 87 (1960), Ferrara, Italia, 藤井, 油脂, **16** (9), 86 (1963)
- 30) 藤井, 荒牧, 防食技術, **6**, 336 (1957); 同誌, **8**, 143 (1959)
- 31) 藤井, 荒牧, 上原, 防食技術, **3**, 72 (1954)
- 32) 藤井, 荒牧, 防食技術, **7**, 161 (1958)
- 33) 藤井, 防食技術, **1**, 398 (1952); 藤井, 荒牧, 同誌, **2**, 230 (1953)
- 34) 藤井, 荒牧, 防食技術, **4**, 123 (1955)
- 35) 藤井, 荒牧, 防食技術, **3**, 122 (1954)

- 36) 織戸, 今井, 丹羽, 東工試報, **62**, 34 (1967)
 37) D.C. Walker, H.E. Bies, *J. Colloid Sci.*, **17**, 789 (1962)
 38) H.A. Smith, R.M. McGill, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1025 (1957)
 39) T.H. Grindstaff, H.A. Smith, W.W. Harris, *J. Colloid Sci.*, **20**, 341 (1965)
 40) 水島 “物理化学” **4**, p. 1039 (1952), 共立出版
 41) 松浦, 油化学, **16**, 585 (1967)
 42) 鈴木, 第 21 回コロイドおよび界面化学討論会, No. 70, (1968.11)
 43) 成瀬, 加藤, 油化学, **17**, 512 (1968)
 44) E.B. Greenhill, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 625 (1949)
 45) N. Hackerman, A.H. Roebuck, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1481 (1954)

ノ ー ト

担子菌類 3 種の脂質成分

ツリガネタケ, クジラタケ, ナラタケモドキ

石 田 弓 子・三 橋 達 雄

東京学芸大学 (小金井市貫井北町)

On the Fatty Substances from Three Species of Mushrooms

Fomes fomentarius Fr., *Trametes orientalis* Yas. and *A. tabescens* Fr.

Yumiko ISHIDA and Tatsuo MITSUHASHI

Tokyo Gakugei University (Koganei-shi, Tokyo)

The properties of the fatty substances of three mushrooms (*F. fomentarius*, *T. orientalis* and *A. tabescens*) and their components related to the fatty acids and unsaponifiable matters were investigated.

The mushrooms were dried, crushed and then extracted with ether. The oil contents of the dried matter were 2.7% (*F. fomentarius*), 0.6% (*T. orientalis*) and 5.7% (*A. tabescens*). The main fatty acids were $C_{16:0}$ and $C_{18:2}$ (*F. fomentarius* and *T. orientalis*) and $C_{18:0}$ and $C_{18:2}$ (*A. tabescens*).

The $\Delta^5,7$ -sterol-contents in their unsaponifiable matters were 4.2% (*F. fomentarius*), 11.5% (*T. orientalis*) and 21.0% (*A. tabescens*).

The main sterols seemed as Ergosterol in each, but 22, 23-dihydroergosterol was found in *A. tabescens* being 31% content. The non-sterol parts of the unsaponifiable matters were believed mainly consisting of long-chain alcohols in *F. fomentarius* and hydrocarbons in *T. orientalis* and *A. tabescens*. Moreover a carbonyl compound having mp 246°C was found in the unsaponifiable matter of *T. orientalis*.

1 緒 言

担子菌類の化学的成分については鷲見のシイタケ¹⁾より得たエルゴステリン¹⁾および油脂²⁾についての報告があるほか、亀高によるツキヨタケの成分³⁾岩出によるマツタケの香氣成分⁴⁾についての報告のほか、数種のキノコについての報告が見られる。脂質成分についての詳報は少ないが、最近横川によるモミタケ⁵⁾、アカハツタケ⁶⁾お

よびミダレタケ⁷⁾の脂質について、また著者らのドクベニタケ⁸⁾の脂質成分についての報告がある。著者らは担子菌類の脂質成分を総合的に検索する目的の研究の一環として表題にあげた3種について検索した。

ツリガネタケ (*Fomes fomentarius* Fr.) およびクジラタケ (*Trametes orientalis* Yas.) はサルノコシカケ科に属し、ナラタケモドキ (*A. tabescens* Fr.) はアカヤマタケ科に属する。ツリガネタケについては、H.A.