報 文

分子蒸留による非イオン表面活性剤の
重合度分布について

正 田 芳 郎*・山 本 敏 和**・霜 鳥 正*

The Mol Ratio Distribution of Nonionic Surfactants
by Molecular Distillation

Yoshirō MASADA, Toshikazu YAMAMOTO and Shō SHIMOTORI

緒 言

わが国における分子蒸留の研究は、東京教育大、東京工大、阪大、その他で行われ、一部その工業化が試みられたが、これらの研究は流下式によるものであり、またその対象はもっぱら油脂関係の仕事であつた。

1939年 K. Hickman^{1), 2)} による遠心式分子蒸留装置は、従来の流下式に比べてはるかに高性能を有し、分子蒸留装置の工業化において、飛躍的發展をもたらした。

筆者らは1945年より分子蒸留装置ならびにその応用の研究を始め、わが国最初の遠心式装置³⁾の製作を行った。

その当時わが国においては、非イオン表面活性剤の製造研究が緒についたところであり、当初これらの合成では主として、重量増加ならびに平均重合度が合成の目安とされ、また平均重合度とその界面化学的な諸性質が検討された。筆者らはこの問題をさらに深くほり下げて、平衡蒸留では蒸留の不可能なこれら高分子重合物の分子蒸留を行い、その重合度分布を実験的に明らかにするとともに、種々の純度の原料、反応条件、製造装置と製品との関係、さらに、これら分別されたものの界面化学的諸性質を明らかにする目的で、この研究に着手した。

I. 実験方法

1) 装 置

装置は蒸留器、真空関係装置、試料循環装置の3系統からなっている。

図-1に示すようにタンク1の試料は矢印に示すようにまづ予熱器に入り、適当に加熱されたのち蒸留器に入る。蒸留されたものは蒸留器の底部より受器にもたらされ、大部分の蒸留残留物はタンクに入り貯えられる。タ

ンク1の試料が全部流下し、蒸留が終つたのち、循環ポンプで再びタンク1にかえり第2回の蒸留が始まる。このように数回の蒸留を連続的に繰り返して試料の大部分を蒸留し去る。

蒸留器の構造の詳細は図-2に示すとおりである。

a) 回転ザラ 回転ザラの製作は、高純度のアルミニウム鑄物に旋盤加工を施して、図-2のように円型すり鉢型に、上部および下部の直径をそれぞれ160mmおよび68mmとし、円すいの頂角を50°、傾斜面の長さを119mmに仕上げ、耐真空構造としては図に見られるような、オイルシール形式を採用してパッキングは合成ゴムを使用した。回転ザラはフレキシブルカップリングを用いて回転させ、その速度は1,500~2,000rpmに変速できる構造とし、蒸留中は一定回転数を保たせた。

b) 冷却器 冷却器の表面はクロムメッキを施し、常に清浄に保たせる。冷却用水の高温を要求する場合には、あらかじめ蒸留器の外側へ供給する冷却水を通入させて、必要な温度まで予熱して使用した。凝縮物は冷却器より一度回転ザラに落し遠心力を利用して逆に下方に落下させるような構造とした。この方法は製作上簡易で実験に使用してきわめて有効であつた。

c) 蒸留間隙(げき) 真空度の高いほど蒸留間隙が広くてよいわけであるが、実用的には0.5~1.5cmが相当であると思われるのでこの装置では蒸留面と凝縮面の距離をこの範囲で、自由に調節できるように製作した。

d) 加熱器 10kWのニクロム線電熱加熱方式を採用し、すり鉢型の加熱器を使用した。回転ザラの加熱はほとんど放射伝熱のみによるため、熱効率はあまりよくなく、一方また装置を冷却しているため熱の損失も大きい。

e) 蒸留物循環関係装置 タンク1、タンク2はそれぞれ内容5lの容積をもつ。循環系統の配管材料として銅管を使用し、送入ポンプは特に高真空用ギヤーポンプを製作し、さらにポンプ自体を実験供試の試料中に浸せきして、漏れの完全防止をはかった。

* 京都薬科大学 (京都市東山区山科 御陵) Kyōto college of pharmacy

** 第一工業製薬株式会社 (京都市下京区七条千本南) Daiichi Kōgyō Seiyaku Co. Ltd.

f) 予熱装置 100 W ニクロム線加熱の油浴を用いて供給試料を予熱して蒸留器本体に送入した。

g) 蒸留受器 ガラス製のこ足型受器を使用し、12の留分に留置できるように取り付け付けた。ガラスと金属の接続は、すり合せおよびコンパウンド樹脂接着とした。

h) 真空度測定器 水銀圧力計、ガイスラー管、電離真空計をそれぞれの真空度に応じて使用した。実験はガイスラー管を用いて 10^{-4} mmHg ないし蒸留の終点近く 10^{-2} mmHg の範囲にわたって蒸留を行った。

i) 温度の測定 高速度で回転する加熱回転ザラの温度ならびに蒸発面を高速度で移動する薄膜の温度を正確に測定することは、はなはだ困難な問題である。筆者らは回転ザラの上縁から受器に飛散する試料を直接温度計にあてて測定する方法を採用した。

一般に平衡蒸留、すなわち一定の圧力のもとに一定沸点における蒸留では、圧

① 胴板 ② 底板 ③ フランジ ④ 排気管 ⑤ 排気管 ⑥ フランジ
⑦ 電線引出口 ⑧ 合成ゴムセン(栓) ⑨ 蒸留物出口 ⑩ 残留物出口
⑪ 隔壁 ⑫ 上部蓋板 ⑬ 温度計取付口 ⑭ 同上腕 ⑮ 同上座金
⑯ 軸受 ⑰ Oリング ⑱ 間隔片 ⑲ パキキング押えナット ⑳ 軸固定ナット
㉑ 油貯ソウ ㉒ ノゾキ窓 ㉓ ノゾキ窓ガラス押えナット
㉔ ノゾキ窓用ガラス ㉕ 原料供給管 ㉖ 水ジャケット外壁 ㉗ 同上内
壁 ㉘ 残留物受け ㉙ 隔壁 ㉚ 原料留メ ㉛ 蒸留物受け ㉜ 原料落
下供給口 ㉝ 回転主軸 ㉞ 回転ザラ ㉟ 電熱受ザラ ㊱ オイルシール

図-2 遠心式分子蒸留器本体

80 cc/min の送分量で供給し、温度を一定に保ちつつ、ほぼ 20 min にて第1回の蒸留を終了する。ついで加熱器の温度を上げて第2回、第3回……と蒸留を繰り返す、この間毎回約 10~50 g の留分を十数個の留分に分けて得る。したがって1回の蒸留所要時間は 2.5 hr から 3 hr を必要とする。

2) 操 作

あらかじめ真空テストを行つてのち、試料をタンク1に仕込み十分排気する。蒸留器の加熱器に電流を通じ、低温で回転ザラを回転しつつ、試料を流下させ、回転ザラ上で脱ガス操作を行つてのち、油拡散ポンプを働かせて、さらに真空度を上昇させ、ガイスラー管の色が消失するに至つて蒸留を開始する。各蒸留ごとに加熱器の電流を増加し、蒸留器の温度を順次上昇させる。

II. 実 験 の 部

蒸留試料 1 ポリエチレングリコール^(*) およびポリプロピレングリコール^(*) (以下 PEG および PPG と称す)

1) 試 料

この実験に使用した PEG 600 ならびに PPG 425 は U.C.C. 市販製品である。

2) 分子量の測定と分布関数曲線の作成

PEG の分子量測定は、末端法すなわち水酸基価 (OH.

図-1 分子蒸留装置

力ならびに温度の正確な測定を必要とするが、分子蒸留の場合にはその原理より明らかなように、分子の適当な飛躍を支えるに必要なある範囲の圧力ならびに温度が必要なのである。したがって筆者らは圧力の測定には分子蒸留の場合、一般に使用されているガイスラー管を用い、また温度の測定には上述のように種々の困難を伴うので二、三の文献記述の方法にならい、蒸留の開始温度ならびに最終温度を測定記述した。

j) 処理能力 蒸留供試試料は1回の蒸留において約 500 g を用い、これを予熱器より蒸留器本体に約 60~

V.) を測定し、この値から分子量を算出した。水酸基価の測定は、無水酢酸、ピリジンを用い常法に従った。

分子蒸留各留分の分子量を上述の方法により求め、それより重合度を算出し、各留分の重合度の重量百分率(%)を低重合度のものから順次加算し、積分分布関数曲線を作成し、さらにこれから各重合度の重量百分率(%)を求め、重合度分布関数曲線を得る。すなわちこの方法により、完全に分別できない高分子化合物の分子量分布の幅、分別精度の概要を知り、ある限られた重合範囲の留分の特徴を求めることができる。

3) 実験結果

表-1 PEG 600 各留分分析値

留分 No	収量 g	収率 %	$\sum_{x=4.5}^{x=18.1} \%$	OH.V.	分子量	$\bar{P}$
1	4.0	0.9	0.9	514.7	218	4.5
2	6.3	1.3	2.2	406.9	276	5.8
3	10.0	2.1	4.3	304.7	368	8.0
4	14.9	3.1	7.4	262.6	427	9.3
5	49.9	10.4	17.8	217.1	517	11.1
6	61.7	12.7	30.5	201.8	550	12.1
7	53.6	11.1	41.6	192.4	583	12.8
8	58.9	12.1	53.7	179.9	624	13.7
9	53.1	11.0	64.7	175.0	640	14.2
10	59.4	12.2	76.9	164.6	682	15.0
11	29.2	6.1	83.0	144.2	778	17.3
12	0.3	0.5	83.5	137.8	814	18.1
残留物	80.0	16.5	100.0			

表-2 PPG 425 各留分分析値

留分 No	収量 g	収率 %	$\sum_{x=5.0}^{x=8.8} \%$	OH.V.	分子量	$\bar{P}$
1	15.1	6.4	6.4	358.2	313	5.0
2	28.4	12.1	18.5	342.2	378	6.1
3	16.1	6.9	25.4	295.3	380	6.1
4	18.9	8.2	33.6	285.6	393	6.4
5	28.5	12.3	45.6	269.1	417	6.7
6	47.5	19.9	65.8	240.7	466	7.6
7	14.2	6.1	71.9	243.7	460	7.5
8	5.3	2.4	74.3	212.7	528	8.7
残留物	60.0	25.7	100.0	207.4	540	8.8

PEG 600 の分子蒸留各留分の特徴は、表-1 に示すとおりであつて蒸留は 120~250°C の温度範囲で行つた。PPG 425 の分子蒸留各留分の特徴は表-2 に示すとおりであつて蒸留は 110~180°C の温度範囲で行つた。

4) 実験結果の考察

Flory³⁾ によれば重合度 x なる PEG の重量分率 w_x は下記の式により求められる。

$$w_x = \frac{x \cdot e^{-\nu} \cdot \nu^{x-1}}{1 + \nu \cdot (x-1)!}$$

上式において $x = \nu + 1$ すなわち ν は出発物質分子数に対する付加エチレンオキシド全分子数の割合であつて、エチレングリコールを出発原料とするポリエチレングリコールにおいては、その重合度 x は $\nu + 1$ で表わされることを示す。したがつて PEG 600 は $\nu = 12.2$ 、重合度 $\bar{P} = 13.2$ として計算した。

この式により算出した理論計算値および実験値から、積分分布関数曲線と重合度分布関数曲線を作成したのが、図-3 であつてこの図に示すように重合度 4.5(分子量 220) から 18.1(分子量 820) にわたり広く分布し、理論曲線とかなり良好な一致を示している。

PPG 425 については理論重合度分布曲線が未知であるので分留結果を表示するにとどめる。

実験値の積分分布関数曲線の勾配は、分子量 600 付近において理論曲線のそれに比し大きいから、実験重合度分布曲線は理論的に考えられる分布曲線より上側にかたより、さらに高重合側では理論値よりいくらか下側にかたよつている。この事実は J.V. Karabinos も指摘しているように蒸留の末期においては、いくぶん熱分解が起ることによるものであろう。筆者らはこの実験により PEG 600 の重合度分布を明らかにすることができたので、引き続き種々の非イオン表面活性剤の分子蒸留を行った。

蒸留試料 2 ポリエチレングリコール・アルキルエーテル^{*)}

1) 試 料

a) PEG ヤシ油アルコールエーテル

原料ヤシ油還元アルコールは、OH.V. 267.0、分子量 210 の比較的粗製のものを用い、触媒として、カセイソーダ 0.5%、反応温度 130~140°C で合成したもので、合成物の OH.V. 110.0、平均分子量 510、平均エチレンオキシド付加モル数 6.8 である。

b) PEG ノニルフェニルエーテル

原料ノニルフェノールは Jefferson Co. 製の OH.V. 247.0、分子量 227 を用い、触媒として 0.5% カセイソ

表-3 理論計算値
PEG 600

x	$w_x \cdot 100$ %	$\sum_{x=5}^{x=23} \%$
5	0.18	0.18
6	0.51	0.69
7	1.22	1.91
8	2.44	4.35
9	4.18	8.53
10	6.29	14.82
11	8.45	23.27
12	10.23	33.50
13	11.25	44.75
14	11.36	56.11
15	10.55	66.66
16	9.65	76.31
17	7.46	83.77
18	5.66	89.43
19	4.07	93.50
20	2.76	96.26
21	1.75	98.01
22	1.09	99.10
23	0.28	99.38

図-3 PEG 600 の重合度分布関数曲線

ーダ, 反応温度 140~150°C で合成したもので, 合成物の OH.V. 97.5, 平均分子量 575, 平均エチレンオキシド付加モル数 7.9 である。

2) 実験結果

表-4 各留分分析値 PEG ヤシ油アルコールエーテル $\bar{P}=6.8$

留分 No	収量 g	収率 %	$\alpha=13.0$ $\sum \frac{w_z}{x}=1.3$	OH.V.	分子量	$\bar{P}$
1	16.2	6.1	6.1	207.4	271	1.3
2	2.8	1.1	7.2	201.4	278	1.5
3	22.7	8.6	15.8	193.8	290	1.8
4	3.6	1.4	17.2	167.0	336	2.9
5	17.5	6.6	23.8	117.1	478	6.1
6	24.0	9.1	32.9	115.4	487	6.3
7	23.5	8.9	41.8	100.8	557	7.9
8	48.7	18.4	60.2	100.5	558	7.9
9	16.0	6.1	66.3	89.7	626	9.5
10	8.2	3.0	69.3	90.5	622	9.4
11	5.2	2.0	71.3	89.0	631	9.6
12	10.0	3.7	75.0	78.2	717	11.5
残留物	66.4	25.0	100.0	71.9	781	13.0

表-5 各留分分析値 PEG ノニルフェニルエーテル $\bar{P}=7.9$

留分 No	収量 g	収率 %	$\alpha=11.3$ $\sum \frac{w_z}{x}=3.1$	OH.V.	分子量	$\bar{P}$
1	2.0	0.7	0.7	—	—	—
2	15.0	5.1	5.8	153.9	365	3.1
3	36.5	12.4	18.2	117.0	479	5.7
4	9.0	3.1	21.3	101.1	555	7.5
5	51.0	17.3	38.6	99.5	564	7.7
6	24.5	8.3	46.9	99.4	564	7.7
7	49.0	16.6	63.5	93.3	602	8.6
8	33.5	11.4	74.9	78.0	719	11.3
残留物	74.0	25.1	100.0	93.1	603	8.6

PEG ヤシ油アルコールエーテルの分子蒸留は, 圧力 10^{-4} mmHg から 10^{-2} mmHg のもとに 130~230°C の温度範囲で行った。分子蒸留による実験値を表-4 に示し, また PEG ノニルフェニルエーテルの分子蒸留は同様に 100~260°C の温度範囲で行い, 試料の約 75% を蒸留し得た。分子蒸留による実験値を表-5 に示す。

3) 実験結果の考察

a) PEG ヤシ油アルコールエーテル蒸留の結果は表-4 に示すように, 12 の

図-4 PEG ヤシ油アルコールエーテルの重合度分布関数曲線

図-5 PEG ノニルフェニルエーテルの重合度分布関数曲線

留分および残留物に分別され, その重合度分布曲線は, 図-4 に示すように, 初期留出物を除き, ほぼ良好な正規の重合度分布を示す。

蒸留初期留出分は, 水に不溶の未反応アルコールを含む副生 PEG と思われ, その場合, OH.V. から計算すれば, 分子量としては, 当然アルキルエーテルの 2 倍に算出されるはずであり, 重合度分布曲線に変化を与えるであろう。未反応アルコールおよびアルキルエーテルと考えれば, 図に示すように比較的 low 重合側の, 重合度 2~3 上の各点を示すことになる。

これらの偏奇は、導入エチレンオキシドおよび、原料アルコールの純度によるものであつて、筆者らの行つたマッコウ鯨油アルコールエーテルの分子蒸留²⁾についても同様の結果であつた。

なお J.V. Karabinos ら⁴⁾の行つたラウリルアルコールにエチレンオキシド 6.88 モルならびに 9.90 モル付加の合成物についての分子蒸留結果では、初期留出物にこのような異状を認めていない。筆者らは J.V. Karabinos らのとは異なり、粗製の原料アルコールを用いた場合、その製品の重合度分布がどのようなものであるかを検討するためにこの実験を行つたのである。

b) PEG ノニルフェニルエーテル

蒸留の結果は表-5 に示すように、重合度 3.1 (分子量 365) から 11.3 (分子量 719) に至る 8 個の留分および残留物に分別された。

重合度分布曲線は、図-5 に示すように前記のヤシ油アルコールエーテルの場合とは異なり、蒸留初期における重合度分布曲線の偏奇は認められないが、やはり高重合側ではいくらか熱分解を起しているように観察される。R.L. Mayhew ら⁵⁾は、ノニルフェノールにエチレンオキシド 6 モルならびに 9.5 モル付加物の遠心式分子蒸留装置による蒸留結果について、PEG の Flory の重合度分布曲線を参考にあげ、同様の分布を示すことを述べ、蒸留物の界面化学的性質についても言及している。

蒸留試料 3 ポリエチレングリコール・マッコウ鯨油脂肪酸エステル^{*5)}

1) 試 料

これらエステルの製造に用いたマッコウ鯨油脂肪酸の分析結果を表-6 に示し、おのおの製造条件を表-7 および表-8 に示す。また、製品の分析結果を表-9 および表-10 に示す。

原料 PEG 300 および 400 はすべて、U.C.C. の製品を用い、反応は炭酸ガスを導入しつつ、つぎの合成条件に従つて行つた。

表-6 原料分析値

酸 価	211.3	ケン化価	212.0	分子量	265
-----	-------	------	-------	-----	-----

表-7 合成条件
PEG 400 マッコウ鯨油脂肪酸エステル

PEG 400		マッコウ鯨油脂肪酸		硫酸	酸 価	反応条件	
g	mol	g	mol	g	反応前	反応後	°C min
603.0	1.5	437.0	1.6	2.2	87.4	3.1	150~160 80

表-8 合成条件
PEG 300 マッコウ鯨油脂肪酸エステル

PEG 300		マッコウ鯨油脂肪酸		硫酸	酸 価	反応条件	
g	mol	g	mol	g	反応前	反応後	°C min
557.0	1.9	543.0	2.1	2.1		2.0	150~160 135

表-9 製品分析値
PEG 300 マッコウ鯨油脂肪酸エステル

酸 価	ケン化価	OH.V.	水分 %
1.0	113.6	84.4	3.61

表-10 製品分析値
PEG 400 マッコウ鯨油脂肪酸エステル

酸 価	ケン化価	OH.V.	水分 %
1.5	94.4	83.0	2.64

2) 実験結果

表-11 PEG 300 マッコウ鯨油脂肪酸エステル
分子蒸留各留分分析表

留分 No	g	酸 価	エステル価	ケン化価	OH.V.
1	4.5	9.1	73.1	82.2	222.6
2	4.4	7.9	49.3	57.2	264.4
3	5.2	5.2	66.0	71.2	220.5
4	5.6	3.5	81.4	84.9	178.5
5	14.1	2.5	93.1	95.6	144.3
6	9.5	2.4	95.7	98.1	134.7
7	31.8	2.8	89.3	92.1	153.5
8	17.5	2.8	82.0	84.8	156.4
9	41.2	2.1	102.0	104.1	105.4
10	30.2	2.7	112.5	115.2	72.0
11	80.7	1.9	119.6	121.5	40.8

表-12 PEG 400 マッコウ鯨油脂肪酸エステル
分子蒸留各留分分析表

留分 No	g	酸 価	エステル価	ケン化価	OH.V.
1	7.0	9.9	46.1	56.0	216.7
2	18.5	5.3	50.1	55.4	199.1
3	11.5	4.0	57.9	61.9	157.6
4	21.0	2.9	72.1	75.0	122.8
5	42.0	3.0	80.8	83.8	111.1
6	33.5	2.7	87.3	90.0	83.8
7	45.0	4.1	90.9	95.0	65.9
8	26.0	4.1	89.8	93.9	64.5
9	3.0	3.3	91.9	95.2	57.7
10	45.0	1.9	100.0	101.9	33.2

3) 実験結果の考察

各留分についての酸価、ケン化価、エステル価、水酸基価の測定の結果は表-11 および表-12 に示すように蒸留初期にあつては遊離の脂肪酸、ついでモノエステ

ル, ジエステル (製品分析の結果からみればかなりのジエステルの生成が考えられる) がおのおのの分子量に従って留出するものと考えられるが, 各留分におけるおのおの割合, ならびにこれらの低分子量のものから高分子量のものにわたる分布状態の詳細については, わからない。

III. 総 括

筆者らの製作した遠心式分子蒸留装置を用い, PEG 600 U.C.C. の分子蒸留を行つたところ, 比較的良好に Flory の理論重合度分布曲線と一致したので, この装置を用い PPG 425 U.C.C. の蒸留を行つた。また筆者らの合成した PEG ヤシ油還元アルコールエーテル平均分子量 510, 平均エチレンオキシド付加モル数 6.8, およびノニルフェニルエーテル平均分子量 575, 平均エチレンオキシド付加モル数 7.9 の蒸留を行い, それぞれの重合度分布曲線を作製した。

また, PEG 300 ならびに 400 のマッコウ鯨油脂脂肪酸エステルを合成し, おのおのの蒸留留分について酸価, ケン化価, エステル価, 水酸基価の測定を行つた。

本研究を行うに当り, 終始御懇篤な御指導を賜つた京都大学高木誠司教授に対して厚く御礼申し上げる。また

実験について種々の御援助を賜つた第一工業製薬株式会社社長田中豊氏に厚く御礼申し上げる。なお装置の製作に御協力下さつた京都理科学研究所松岡真次氏に深く感謝する。(昭和 32 年 3 月 25 日受理)

* 1) 分子蒸留 (第 2 報) 昭和 27 年 10 月 18 日 日本薬学会近畿支部特別例会講演

* 2) 分子蒸留 (第 5 報) 昭和 28 年 4 月 6 日 日本薬学総会講演の一部

* 3) 分子蒸留 (第 8 報) 昭和 29 年 4 月 5 日 日本薬学総会講演の一部

* 4) 分子蒸留 (第 4 報) 昭和 27 年 10 月 18 日 日本薬学会近畿特別例会講演の一部

* 5) 分子蒸留 (第 7 報) 昭和 28 年 10 月 10 日 日本薬学会近畿特別例会講演

文 献

- 1) K. Hickman, S. Perry, *Anal. Chem.*, **21**, 638 (1948)
- 2) K. Hickman, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 36 (1950)
- 3) P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1561 (1940)
- 4) J.V. Karabinos, E.J. Quinn, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **33**, 223 (1956)
- 5) R.L. Mayhew, R.C. Hyatt, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 357 (1952)

イワシ油中の高度不飽和酸の研究 (第 22 報)

$C_{16}\sim C_{22}$ のジエン酸および C_{20} のトリエン酸の検索

下 岡 勉*・外 山 修 之*

The Highly Unsaturated Acids in Sardine Oil. XXII.
An Examination for the Occurrence of $C_{16}\sim C_{22}$ Dienoic
and C_2 Trienoic Acids in Sardine Oil

Tsutomu SHIMOOKA and Yoshiyuki TOYAMA

I. 緒 言

イワシ油中の $C_{16}\sim C_{22}$ の不飽和酸をみるとモノエン酸として C_{16} , C_{18} , C_{20} , C_{22} のものが存在し, トリエン酸として C_{16} および C_{18} のもの, テトラエン酸として $C_{16}^{1), 2)}$, C_{18} , C_{20} のもの, ペンタエン酸として C_{20} および C_{22} のもの, ヘキサエン酸として C_{22} のものが存在する。このうちポリエチレン系不飽和酸としては C_{20} および C_{22} のものが主要部を占め, C_{18} のものは少量で

C_{16} のものは一層少ないようである。またポリエチレン系不飽和酸の平均不飽和度は炭素数の多いものほど大きいようである。このほかイワシ油中には $C_{16}\sim C_{22}$ 以外の不飽和酸として C_{14} モノエン酸³⁾, C_{24} ヘキサエン酸⁴⁾ が含まれている。また C_{24} モノエン酸も存在するものと思われる。このようにイワシ油中には多くの不飽和酸成分が存在するがジエン酸はまだ一つも確認されていない。また C_{20} や C_{22} のトリエン酸も確認されていない。一方, ある種類の水産動物油中にはジエン酸や C_{20} トリエン酸の存在することが発表されている。たとえば台湾産サバヒイの油脂中にリノール酸⁵⁾, サメの一種 *Carcharodon carcharias* の油脂中に 11,14- C_{20} ジエン酸およ

* 名古屋大学工学部応用化学教室 (名古屋市千種区不老町) Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University