展 望

1958 年度本邦油脂研究業績の概要

小 森 三 郎*

Saburō KOMORI

本誌第7巻第4, 6号に1955~1957年度の本邦油脂研究業績の概要を記したから, 今回は1958年のものをまとめてみた。今回取扱ったのは前回と同様日本化学雑誌, 工業化学雑誌, 油化学, 日本農芸化学雑誌, 日本水産学会誌, ビタミン, 薬学雑誌, 真空化学である。

1. 油脂成分, 分析および試験法

1.1 動物油脂成分に関する研究

下岡ら¹⁾はイワシ油中の多不飽和酸を尿素分別によって分け, それからC₁₈ ジエン酸を分離した。他のC₁₆~C₂₂ ジエン酸, C₂₀ トリエン酸は微量のため分離できなかった。渡辺ら²⁾は東京湾付近のカタクチイワシの漁況について報告している。下岡ら³⁾はまた生干しサンマ油について, この油の過酸化価が抽出方法により著しく変ること, 乾燥日数が増すと酸化が著しくなること, 過酸化物は室温でも分解することを認めた。露木ら⁴⁾はブリ油の体内各部の性質および時期的変化を調べた。上野ら⁵⁾はミンク鯨油の脂肪酸を検索し, 飽和酸はおもにC₁₆, C₁₈, 液体酸はおもにモノエン, ジエン, トリエン, テトラエン酸が存在することを認め, ジエン酸では, C₁₈, C₂₀, C₂₂, トリエン酸ではC₁₈, C₂₀, テトラエン酸ではC₁₆, C₁₈, C₂₂ の存在を推定した。

1.2 ステリン類の研究

外山ら^{6), 7)}は水産無脊椎動物油脂のステリン類を引続き研究した。ヤツシロガイ肉油, 内臓油の非共役ステリンを検索して, コレステリンおよびクレオステリン(アシートステリン)を分離し, 内臓油のステリン以外の不ケン化物としてバチルアルコール, セラキルアルコールの存在を認めた⁶⁾。またイガイ科のホトトギス *Brachidontes senhousia* (Bensen) より^{4, 7)} 共役ステリン30%以上を得, これを^{4, 7, 22)} (または^{4, 7, 23)} コレスタトリエノールと推定し, 他に^{4, 7, 9), (11)} 共役ステリンも少量存在することを認めた⁷⁾。

高木ら⁸⁾はカタツムリの一種のイセノナミマイマイ *Euhadra herklotsi* (Martens) 油からの脂肪酸を検索し, ステアリン酸, オレイン酸, リノール酸, ペンタエン酸の存在を知り, ステリンとしてはコレステリンが多く, シトステリン, ^{4, 7)} 共役ステリンは少量であることを認めた。

1.3 植物油脂の研究

小山ら⁹⁾は本邦産植物15種の種子油を検索し, サンゴジュ, アキグミ, ヒサカキ, サカキ, ノブドウ, ヤブガラシ, ツタ, カラコギカエデ, トウカエデ, ショウジョウソウ, ザイフリボク, サネカズラ, エノキ, ヤシヤブシ, ヒメヤシヤブシの種子油の脂肪酸の近似組成を求め, ステリン類を分離した。水野¹⁰⁾はアブラナ種子の遊離糖類として, フラクトース, グルコース, サッカロース, ラフィノース, スタキオースの存在を明らかにし, そのほか熱水, シュウ酸アンモニウム, カセイソーダ各可溶性の多糖類も分別してそれぞれのモル比を定めた。北村ら¹¹⁾はヒユスカ油よりロウ質と炭化水素を得, それぞれの組成を検索した。樫本^{12), 13)}はモッコクなど5種の果実, 種子油を検索し, そのうちカクレミノ種子油がペトロセリン酸とリノール酸とからなることを確かめ, またノイバラはか6種の果実, 種子油の検索を行なった。田村ら¹⁴⁾はナタネ油不ケン化物からシクロアルテノールおよびヘキサコサノールを単離しこれを確認した。平井ら¹⁵⁾は邦産トール油の一連の研究結果の一つとして, トール油中より2,2-オキシベヘン酸(フェロン酸)を単離しこれを確認した。

1.4 ビタミン試験法

三輪¹⁶⁾はビタミンD定量用呈色試薬を研究し, 高感度, 安定なものを報告し, 沼田¹⁷⁾はsuper filtrolを用いる簡易ビタミンD比色定量法を報告している。勝井ら¹⁸⁾はビタミンAの三フッ化ホウ素試薬による呈色を試験し, 沼田¹⁹⁾はペーパークロマトグラフィーでビタミンA, Dの検出を試みいろいろ検討している。

1.5 界面活性剤の試験法

原田, 木村^{20~25)}はキレート滴定・カチオン交換法による容量分析法を創案し, これでアニオン活性剤および共存無機硫酸塩類の定量, およびアニオン, 非イオン混成活性剤の分析法を確立し²⁰⁾, これを改良して半微量的なメタルフタレイン-EDTA法を作り, アニオン活性剤の定量法として十分な結果を得²¹⁾, さらにこの法と酸分解法を組み合わせるスルホン酸型, 硫酸エステル型アニオン活性剤と, 無機硫酸塩混合物をそれぞれ分別定量する半微量容量分析法を確立した²²⁾。そして上法の滴定剤, 指示薬をさらに検討してEBT-DTPA法およびメタルフタレイン-DTPA法の両法を創案した。この方法は各種アニオン活性剤と無機物との混合物の分析に非常に正確である²³⁾。別にキレート滴定-4-アミノ-4'-クロ

* 大阪大学工学部 (大阪市都島区東野田9)

ルジフェニル塩酸塩法を創案し、これを種々検討してその正確性を知り²⁴⁾、さらにこの4-アミノ-4'-クロルジフェニル塩酸塩が、本法沈殿指示薬として最良であることを認め、この合成法を改良した²⁵⁾。

根本²⁶⁾は染料 (C.I. 720) の緩衝溶液が非イオン活性剤によって変色する事実を非イオン活性剤の定性分析に応用し、さらに濃度、光学密度の関係から定量の可能なことを提案した。

2. 油脂化学

2.1 脂肪酸の合成

岩切^{27), 28)}は 1-ブロム-トランス-2-ドデセンから $d^{4,5}$ -テトラデセン酸を合成し、これがトランス体であることを確認したが、このものの誘導体を天然ツズ酸のそれと比較した結果、天然酸はトランス体でないことを確認し²⁷⁾、またビニルヘプテルカルビノールから $d^{4,5}$ ドデセン酸を合成し、これがトランス体であることを知り、天然リンドル酸と比較して天然酸がシス体であることを推定した²⁸⁾。和泉²⁹⁾はオレイン酸を氷酢酸中でオゾン化と分解を行ないアゼライン酸を得る方法を種々検討して45~47%の収率を得た。木村³⁰⁾は二塩基酸半エステルをメタノール溶液とし、電解酸化して10種の直鎖脂肪酸を anodic 合成した。純度はきわめて高い。

2.2 脂肪酸エステル

石井ら³¹⁾は $C_7 \sim C_{16}$ 脂肪酸アルデヒドとクロル酢酸の C_4 , C_8 エステルとから、 α , β -エポキシカルボン酸エステルを合成した。堀ら³²⁾は界面活性の糖アルキル誘導体の合成を試み、D-グルコースとアセトンの縮合物に脂肪酸クロリドを縮合させて8種の diisopropylidene-D-glucose-3-fatty acid monoester を合成した。小林ら³³⁾はセバシン酸のジブチル、ジオクチルエステル製造のパイロットプラントの設計、運転を行ない、その製造条件を検討した。

2.3 アルキル基の反応 (付加, 酸化, 異性化, 熱分解など)

三原ら^{34), 35)}はリシノール酸誘導体の研究の一連としてリシノール酸メチル、12-ケトオレイン酸メチルおよびオレイン酸メチルの *N*-ブロムコハク酸イミドによる臭化物の性状を検討した結果、アリル位臭素置換、二重結合への臭素付加、二重結合の転位などが起こること、またこのものを脱臭化水素すると共役ジエン、共役トリエンの生成することを認めた³⁴⁾。さらにリシノール酸を酸化して 9,10,12-トリオキシステアリン酸を合成する最適条件を調べ、このもののメチルエステルを加熱すると 8,10,12-オクタデセントリエン酸メチルエステルが生成することを推定し、またこのものの α , β 体を分離してその性質を調べた³⁵⁾。

小林ら³⁶⁾はヒマシ油常圧アルカリ融解最適条件を検討

し、セバシン酸とオクタノール-2 の中間工業的製造実験を行なった。

渡辺ら³⁷⁾は各種油脂酸化油の過酸化分解率を検討し、その結果を報告している。特にサンマ油過酸化物の温度による分解率の程度を調べ、酸化促進剤、抗酸化剤、日光照射などの影響をみた。尾藤³⁸⁾は油脂過酸化物の分解について窒素充テン下の添加剤、温度、紫外線の影響を調べた。

森田³⁹⁾は引続き長鎖アルキルベンゼンを空気酸化し、アルキル基の炭素数が直鎖で3個以上あると無水フタル酸を生成すること、例外として *tert*-アミルベンゼン、フェニルシクロヘキサンはそうならないことを報告した。

栗田⁴⁰⁾はトリリノールを加熱して isolated-トランス型と共役-トランス型が生成するときの反応条件の影響を考察した。荒木⁴¹⁾はヒマシ油を熱分解してウンデシレン酸をつくり、そのメチルエステルを熱処理して、メチルは比較的安定であるが、エチルエステルは分解してウンデシレン酸とエチレンを生成することを認めた。

2.4 その他の反応

高瀬⁴²⁾は長鎖脂肪酸ヒドラジド塩酸塩または *p*-アルキルアニリン塩酸塩とシアナミドとを反応させ、前者からアシルアミノグアニジン塩酸塩 (I) と副生物として *N,N'*-ジアシルヒドラジン (II)、後者から *p*-アルキルフェニルグアニジン塩酸塩 (III) を合成した。(II) は水に不溶であるが (I), (III) はカチオン活性で、 C_{12} , C_{14} のものは大腸菌殺菌力が最強である。

須賀ら⁴³⁾はメチルエチニルカルビノール (I), エチニルカルバオール (II) などのギ酸転位 (Rupe 反応) を研究し、(I) から 3-メチル-3-ペンテン-2-オンおよび 3-メチル-2-ペンテン-1-オール、(II) より 1-メチル-2-アセチル-4-イソプロパニル-1, 5-シクロヘキサジエンの生成することを確認した。

宮ら⁴⁴⁾は油脂クロルヒドリンを塩基性イオン交換樹脂に通し、脱塩化水素してエポキシドが生成するときの反応条件を検討した。

御園生ら⁴⁵⁾は前報に引続き 2,6-ジメチロール-*p*-クレゾールの工業的製法について検討を行なった。触媒カセイソーダ使用量を大幅に減らすことができ、酸で中和せず直接法で目的物を取り出しうるようになったため、この反応条件を検討し、それを前報の塩酸法、炭酸ガス法と比較した。

衣川ら⁴⁶⁾はピペリジンかジエチルアミン存在下にバニリンと脂肪酸アルデヒドを縮合させ、新化合物として α -エチル- α -ペンチル- α -ヘキシル-4-ヒドロキシ-3-メトキシ-シナムアルデヒドを合成した。

吉田、猪居^{47), 48)}はアリールアルキルアミン類の合成研究として、2-アリールアノールに過酸化物の作用で臭化水素を異常付加させ、1-(2-メトキシフェニル)-3-ブ

ロムプロパンの生成することを、別途合成したものと比較して確認し、これをアミノ化して 3-(2-メトキシフェニル)-プロピルアミンにして、交感神経刺激剤としてすぐれていることを確かめ⁴⁷⁾、またこの異性体である β -メチル-2-メトキシフェニルアミンを Leuckart-Wallach 反応を用いて合成した⁴⁸⁾。

3. 油脂物理化学

界面活性剤の物理的性質に関する報告がかなりある。中川ら^{49), 50), 51)} は非イオン活性剤にミセルおよびその臨界濃度の存在することを知り、ポリエチレングリコール系のもののミセル形成理論を発表したが、色素可溶化法と変色法より CMC を実測してそれが理論と良く一致するところから、さらに拡散と粘度を測定して、ミセル量を水和球状と仮定して求めそれが理論と良く一致し⁴⁹⁾、また光散乱法でもミセル量を求めて同じく理論値、粘度拡散値と一致することを確認した⁵⁰⁾。それでミセル量を拡散-粘度法で、CMC を色素可溶化法と変色法で求め、ミセル量と CMC の温度変化を調べたところ、前者は温度に比例して増加し、曇り点付近で急激に大となること、後者は反対に低くなることを知った。またミセル形成熱についても検討している⁵¹⁾。柏木ら⁵²⁾ は活性剤水溶液の表面粘度を等速回転円筒式表面粘度計で測定し、ほかの活性剤が非常に低い値を示すのに反し、セッケンは比較的高粘性で非ニュートン流動性を示し、明らかな違いがあること、微量の不純物が非常に大きい影響を与えることその他を検討した。

江田ら⁵³⁾ はデシル、ドデシル硫酸エステル塩およびデカノールの単独および混合水溶液の表面張力を 0~24 hr にわたって測定し、純粋活性剤にみられぬ slow aging 現象は微量不純物の拡散のためであるとし、また吸着分子層の性質について論じている。

草野^{54~56)} は油脂溶液が理想溶液より偏りしかも精密な測定値のないところから、その容積変化、蒸気圧、混合熱の精密測定を行なった。精製大豆油は $30 \pm 0.001^\circ\text{C}$ では、例外はあるが無極性溶媒に溶かしたとき膨張し、極性場合は収縮する。すなわち容積変化は混合熱の符号と大きさに支配されることを知り、それぞれの精密な値を報告した⁵⁴⁾。また恒温断熱両用の熱量計を考案し、大豆油を種々の溶媒に溶かして 30°C 、全濃度域でその混合熱を測定し報告した⁵⁵⁾。また蒸気圧も Raoult の法則に従わないためこれを粘性係数と混合熱から算出する方法を考え、この両者からの計算値と実測値を比較し、ほぼ満足すべき結果を得た⁵⁶⁾。荒川ら⁵⁷⁾ は脂肪族第一アミン-水-塩類系の相互溶解度を測定した。モル分率で表わした conjugation curve がある範囲内で直線式となり、アミンの脱水性はアミンが高級になるにつれ大体比例的に容易となることなどを知った。

4. 生化学、食用油、ビタミン、酸化防止剤

4.1 生化学

三原^{58~61)} はヒマ種子油の生成機構を研究した。すなわちヒマ子実の開花初期から成熟に至るまでの含油量、ケン化価、赤外線吸収スペクトルを調べ⁵⁸⁾ 成熟中途にサッカロース-(G)- ^{14}C を吸収させて放射能を測定し、ヒマ種子油が糖の変換によって生成することを認め⁵⁹⁾、さらにヒマ種子を発芽させてその間の含油量、糖量変化、特数、紫外、赤外スペクトルを調べた⁶⁰⁾。また結実中に酢酸 (1)- ^{14}C を吸収させたところ、このものは種子タンパク質、糖類などに变化し、油脂への変換は微量ながら認められた⁶¹⁾。

大塚ら⁶²⁾ はセッケン廃液 (グリセリン含有) に酵母を繁殖させ、中間工業的に試験して食飼料用に好適な酵母を得た。清水ら⁶³⁾ は不飽和脂肪酸が血液の触媒作用によって酸化するにはリノール酸系のものでなければならぬが、しかしそれ以外の不飽和脂肪酸および炭化水素もリノール酸と共存するときはリノール酸の自動酸化によって次第に酸化が進むことを明らかにした。

4.2 食用油

熊沢ら^{64), 65)} は食用油脂の変敗試験法としての TBA 法、DPH 法を紹介し、10 種の食用油脂を変敗させて、その過酸化価、TBA、DPH を測定し考察した結果、DPH 値が最も良く酸化油臭をとらえていることなどを明らかにし⁶⁴⁾、また揚げもののたねの種類、カラ揚げ、コロモ揚げが食用植物油の変敗に及ぼす状態を原油と比較して考察し検討した⁶⁵⁾。

4.3 ビタミン

ビタミン A およびカロチノイドの合成、生合成に関して多くの報告がある。

須賀^{66~69)} はまずビタミン A の核部となる β および α -メチルヨナールの 2 種の合成法 (A, B 法) と構造を検討し、B 法ではメチルヨナールの得られないことを証明し⁶⁶⁾、ついで β -メチルヨナールと 3-メチル-1,3-ジオキシベンチン-4-とからビタミン A の骨核を有するトリオキシ化合物を合成し、これからビタミン A アセテートを誘導した⁶⁷⁾。続いて α -ヨノンまたは α -メチルヨナールから α -ビタミン A を合成し、アルカリによる異性化を試みて β 型とした。別に α -ヨノンを種々反応せしめていくつかの新関係化合物を得た^{68), 69)}。

間瀬^{70~76)} はカロチノイドの生合成に関して多数の論文を発表している。*Penicillium sclerotiorum* 菌⁷⁰⁾、*P. multicolor* 菌⁷¹⁾、*P. lodosum* 菌⁷²⁾、*Rhizoctonia zeae*⁷³⁾ の培養最適 pH 其他の条件を検討し、乾菌中のカロチンを定量した。引続きさらに *P. sclerotiorum* のカロチン生産に及ぼす条件を、培地 pH⁷⁴⁾、光量⁷⁵⁾、温度その他⁷⁶⁾、接種条件⁷⁷⁾、培地中の炭素対窒素比⁷⁸⁾、炭素

源⁷⁹⁾、窒素源⁸⁰⁾、ミネラル⁸¹⁾、各種ビタミン⁸²⁾、有機酸⁸³⁾、前駆体⁸⁴⁾、添加の影響につき検討して最適条件を求め、さらに炭素源としてコハク酸のすぐれているところから、放射性コハク酸を用い⁸⁵⁾、またカロチノイドの吸収スペクトル⁸⁶⁾からカロチノイドの生成経路、構造を論じ推定した。

ビタミンの固体化、水溶性に関してはつぎの報告がある。阿河ら⁸⁷⁾は固状ビタミンAを得るため、肝油不ケン化物から得たビタミンナートに、9,10-ジヒドロアントラセン-エンド-9,10- α,β -コハク酸無水物を作用させて、固状のビタミンAの二塩基酸半エステルを合成し、そのカルシウム塩の収率、安定度、生理効果を報告した。

美間^{88~90)}はビタミンA、Dを活性剤で水溶性するときの諸問題を研究した。非イオン活性剤での水溶性は安定度が問題とされ透明度の温度変化は研究されていないので、活性剤の種類、量、温度を変えて光学濃度、曇りの生成を試験してその結果を考察し⁸⁸⁾、可溶化がビタミンの構造、純度により異なってくるため、活性剤を適当に組み合わせてHLBの色々なものを作り、ビタミンの性質とHLBとの間の関係を調べた⁸⁹⁾。しかしポリエチレングリコール系活性剤はこの目的にはいろいろ欠点があるので、そのためショ糖の脂肪酸モノエステルを用いて可溶化を改善し、その合成、物理化学的性質、毒性などを検討した⁹⁰⁾。

ビタミンの生化学、生理効果に関しても多数の報告がある。

勝井ら^{91~93)}はネズミに合成ビタミンAアセテートを大量投与したところ、Aの酸化物、重合物の毒性のために障害の値が高くなるという現象は認められず⁹¹⁾、また飼料の脂肪量との関係を調べたところ、低脂肪食の方が障害が強く現われたが、しかしこれは栄養障害とAの過剰障害の加算によるものと推定した⁹²⁾。またA、E欠乏飼育したネズミにカロチンかA、さらにNDGAかDPPDの抗酸化剤を与えて、これがカロチン、A利用に及ぼす影響をトコフェロールの場合と比べたところ、NDGAは無効であったが、DPPDは生理効果を高めることを認めた⁹³⁾。

美濃^{94~96)}はビタミンAに対する組織エステラーゼ作用を研究し、そのためにまず組織エステラーゼの測定法につき検討し⁹⁴⁾、Aアセテートに対するネズミの各内臓組織および血液のエステラーゼ作用を測定した⁹⁵⁾。また肝障害を起こさせたネズミのAエステルに対するエステラーゼ作用を検討した⁹⁶⁾。

木村^{97~100)}はAを摂取すると数時間後に血清A値が最高に達することを認め、A値の変化を考察し⁹⁷⁾、同様にカロチン摂取後の血清中カロチンおよびA値の変動を測定して摂取量、時間の影響を検討し、体内でカロチンがAに変化するのには限られた範囲内のみであることを認めた⁹⁸⁾。またAの代謝実験として、ネズミ体内でのAの消

長とトコフェロールの影響を検討し、肝臓にのみAが蓄積すること、トコフェロールの効果は著明でないことなどを認め⁹⁹⁾、さらにAの代りに β -カロチンを投与したときのその消長とトコフェロールの影響を調べた¹⁰⁰⁾。

沼田ら^{101~103)}は上の代謝実験に引き続き、Tween 80で水溶性化した β -カロチンを用いてその結果を油性の場合と比較し、消長、トコフェロールの影響などに差異のないことを知り¹⁰¹⁾、同様ビタミンAの場合には水性の方が油性よりも吸収作用が著しく高いことを認め、この場合のトコフェロールの影響を調べた¹⁰²⁾。このことを人間(男)について検討したところ、水性ビタミンAはずっと高いが、 β -カロチンの場合には水性も油性もほとんど差を認めなかった¹⁰³⁾。

沼田^{104,105)}はまたビタミンDの代謝を研究した。正常ネズミにD₂を投与して内臓組織中のD代謝を調べ¹⁰⁴⁾、クル病ネズミに同様な実験を行なってその結果を報告した¹⁰⁵⁾。

高橋ら¹⁰⁶⁾はカロチンの人体吸収実験を行ない検討した。山下¹⁰⁷⁾はビタミンEを用いてネズミの体重増加、骨の成長を比較検討した。茅根¹⁰⁸⁾はシロネズミの性周期と妊娠力に対するビタミンDの影響を調べ、Dの欠乏および大量過剰が障害をきたすことを報告している。根本¹⁰⁹⁾は血清中カロチンおよびA量は、排卵期ないし月経周期に高い値を示すことから、月経周期による血清Aの変動は体内エストロゲンの消長と一定の関連を有するものと推定した。藤原ら¹¹⁰⁾は遊離およびエステル型ビタミンAの微量定量法と、両型Aおよびカロチン負荷後に増加する血清、乳汁、肝臓内の両型Aの変化を報告した。

4.4 酸化防止剤

益山ら¹¹¹⁾は高圧還元脂肪アルコールのクエン酸モノエステル類を合成し、その抗酸化性を単独または市販抗酸化剤と併用して試験したところ、クエン酸に比し油溶性の改善、酸価の減少などのすぐれた性質を有することを認めた。山田ら¹¹²⁾はピロカテコール誘導体のビタミンAに対する抗酸化性を検討した。川崎、肥田^{113,114)}は過酸化数大なる大豆油でビタミンAを酸化せしめ、その状況と過酸化数と分解率の関係を調べ、酸化防止剤の作用は過酸化物を媒介とするAの空気酸化を防止するが、過酸化物による酸化は防止し得ないと推定し¹¹³⁾、また大豆油の代りにリノール酸メチル過酸化物を用いて、定性的なビタミンAの酸化防止剤の試験法たり得るとした¹¹⁴⁾。品川ら¹¹⁵⁾は幼シロネズミの発育に対するトコフェロールの抑制効果を考察した。尾藤ら¹¹⁶⁾は10種以上の油脂酸化防止剤の、酢酸ビニルおよびアミノ油の重合に及ぼす影響を調べ、重合禁止、抑制、開始作用を個々につき述べている。

5. 油 脂 工 業

5.1 精製, 分別

藤村ら¹¹⁷⁾はゴマ油のセザモール, セザモリン, セザミンが精製工程の進むにつれ減少するが, 一番効果的なのは脱色工程であることを定量から確かめた。栗田¹¹⁸⁾は植物油の吸収スペクトルが精製により変化することを検討し, 脱色脱臭によって共役化合物の生成することを認めた。尾上¹¹⁹⁾は前報に引続き鯨油を減圧加熱し, 留出物中の揮発性過酸化物を検索してその主要成分を推定した。

桜井ら^{120~123)}はロウをグリセロリシスしてエステル交換させるときの条件を検討し, ロウ組成アルコールが低級であると反応速度, 生成率ともに大であることを知った¹²⁰⁾。また別にマッコウ鯨脳油を尿素付加して固体ロウ, 液体ロウ, グリセリド各部に分ち, それぞれの成分を検索した結果, グリセリド部にはなお液体ロウが含まれ, 完全分離の困難なことを認めた¹²¹⁾。それで立石, 桜井ら¹²²⁾はマッコウ鯨脳油に溶出クロマトグラフィーを用いたところ, ロウとグリセリドをほぼ完全に分別することを, 各部を検索してロウ脂肪酸はグリセリド脂肪酸に比し, 平均炭素鎖が短く飽和酸の多いことを認めた。またマッコウ鯨皮油も溶出クロマトグラフィーで完全に分別することができ, ロウ脂肪酸はグリセリド脂肪酸に比し, 平均鎖長がやや長く不飽和酸がやや多いことを認めた¹²³⁾。

桜井¹²⁴⁾は米ヌカ油をグリセリンでエステル化して後, 分子蒸留することによって, マーガリン, ショートニング用食用油に好適な油となしうることを実験結果をあげて述べている。大木ら¹²⁵⁾もマッコウ鯨油を分子蒸留とアセトン溶剤分別を組み合わせ, 固体ロウ, 液体ロウ, グリセリドの3部に分ちそれぞれの性状を調べた。

6. 界面活性剤

酒井ら^{126), 127)}はエチレンオキシド付加速度を研究し, アルコール, フェノール, 脂肪酸, アミン, などにカセイカリ存在下エチレンオキシドを付加させ, 平均付加モル数-時間曲線から, 活性水素化合物の構造と付加速度との関係を調べた結果, 中性アルコールでは第1のエチレンオキシド付加速度定数 k_1 は, このものにさらにエチレンオキシドが第2, 第3と付加する速度定数 k_2 と等しい。アミン類は $k_1 < k_2$, フェノールや脂肪酸は $k_1 \geq k_2$ で選択的に1モル付加物をつくりやすいことを知り¹²⁶⁾, さらに種々の化合物へのエチレンオキシドの付加速度に及ぼす触媒の酸塩基度と化合物のそれとの間の関係を調べてそれを個々に検討し, エチレンオキシド付加反応理論の支持データとした¹²⁷⁾。

根本¹²⁸⁾は綿布への非イオン活性剤の浸透実験を行ない, 綿布の見掛け比重が1.00となるまでの時間の逆数を浸透速度定数として, 温度による変化を調べたところ, 活性剤の種類, エチレンオキシドの付加モル数, 濃度に

大体無関係に 7 kcal/mol の活性化エネルギーを得た。

正田ら¹²⁹⁾は二, 三のアルコールおよび脂肪酸にエチレンオキシドを付加させた非イオン活性剤を遠心型の分子蒸留装置で蒸留し, それが比較的良好に Flory の理論重合度分布曲線と一致することを見出し, 各留分の特徴を測定し報告した。

松村ら¹³⁰⁾はフェノール系薬品がポリオキシエチレン系活性剤と強い親和性を示し, パラオキ安息香酸プロピルエステルもそのすぐれた防腐防黴作用を失うところから, このものをあらかじめ溶質を含ませた活性剤可溶性系に加えて系の変化を検討した。

岡村ら^{131), 132)}はアクリロニトリルの重合における活性剤の影響を調べた。活性剤をアクリロニトリルに溶解し重合せしめたところ, 非イオン系ラウリン酸エステルの場合は重合度は下らず重合速度は塊状重合の場合より小さく均一重合に近い系も認められた¹³¹⁾。またトリエタノールアミンのオレイン酸塩を過酸化ベンゾイルを組み合わせると, 低温でも重合が起こり, これから重合がレドックス系で起こりオレイン酸塩が反応開始に主要な役割を果しているということがわかった¹³²⁾。

寺島ら^{133), 134)}は非イオン活性剤を羊毛染色助剤に用いたときの効果を調べ, 1:1 型含クロム錯塩染料の緩染, 移染効果を, 使用量, アルキル基の長短につき検討し¹³³⁾, 2:1 型含クロム錯塩染料の場合, ZS^{90} , ZS^{95} がすぐれていることを述べている¹³⁴⁾。

石井ら¹³⁵⁾はオクチルフェノール系非イオン活性剤のアルキル基の結合位置, 分枝度が, 界面活性能に及ぼす影響を調べた結果, 表面張力, 浸透作用は α -ノルマル $< o$ -ノルマル $<$ 分枝鎖 $\approx$ ジイソブチルの順となり, 酸食抑制効果はこの逆であった。

小森ら¹³⁶⁾はビス-(β -オキシエチル)-アルキルアミンまたはビス-(ポリオキシエチレン)-アルキルアミンとブロムエタンスルホン酸ナトリウムおよびイセチオン酸ナトリウムを反応させ, 第三級窒素原子を有するベタイン型両性界面活性剤を合成し, かつこのものは原料アミンの水酸基の水素原子をスルホン酸基に置換した構造のものであることを確認した。このものの種々の性質を調べた結果, ナイロン帯電防止に最適であることを見出した。

また小森ら¹³⁷⁾はショ糖に $C_8 \sim C_{18}$ 飽和イソシアン酸アルキルを作用させて, 長鎖モノアルキルショ糖ウレタンを合成し, その反応最適条件を定め, 白ネズミによる毒性試験結果から, 食用界面活性剤として有用なことを報告した。

木村ら¹³⁸⁾はプロパンを気相ニトロ化して得た4種のニトロパラフィンをホルマリンと縮合させて得たニトロアルコールを還元して6種のアミノアルコールとし, このものの高級脂肪酸塩の界面活性能を比較検討した。益山¹³⁹⁾は不飽和高級アルコールのポリエチレングリコー

ルエテルの界面性質を試験し、アルコールの不飽和度、エチレンオキシド付加モル数の種々の性質に及ぼす影響を検討した。石井ら¹⁴⁰⁾は Ninol 型活性剤の構造を明らかにするため、モノエタノールアミド、ジエタノールアミド、オキサゾリン、アミノエステルをそれぞれ合成し、その性質を比較することによって Ninol 型活性剤の本体に関する結論を得た。豊水ら¹⁴¹⁾は魚油利用の見地から魚油より不飽和第四アンモニウム塩の製法およびその抗菌作用を研究した。特にそのアルキル基の長さ、不飽和度の抗菌作用に及ぼす効果を調べた。佐藤ら¹⁴²⁾は 3 種の有機酸とステアリルアミンとのアミン塩をタービン油に溶かしてそのサビ止メ性を試験した結果、マレーン化メチルオレエートのアミン塩が軟鋼その他数金属に対し、すぐれたサビ止メ性を示すことを得た。

7. 塗料, その他

竹下ら^{143~145)}は引続き乾性油の研究を行なった。酸化乾燥過程での赤外、紫外吸収スペクトルの変化から、トリ異性化リノレイン、シナキリ油などの共役型乾性油はヒドロパーオキシド基をほとんど生成せず、過酸化基を生じてこれが重合し乾燥するものと推定し¹⁴³⁾、アミノ油、大豆油などの非共役型乾性油では脂肪酸成分がリノール酸であり、成分アルコールが多価であるほどすぐれており、また脂肪酸の配列はほとんど影響がないことなどを確かめ、結論として高性能非共役型乾性油は不乾性脂肪酸を除去し、ペンタエリトリット以上の多価アルコールで再エステル化してやると良いことを確認した¹⁴⁴⁾。それで米ヌカ油脂肪酸、綿実油脂肪酸の飽和酸除去と異性化を行ない、ペンタエリトリットなどでエステル化して乾性油を合成し、アルコールの多価化、異性化、脱飽和化の塗膜性能に及ぼす効果を検討して、このものが優秀であることを確かめた¹⁴⁵⁾。

鈴木^{146), 147)}は魚油を塩素化して塗料原料とする研究を行なった。塗膜を形成させるには塩素含有率の大きいことが必要であるが、魚油は高ヨウ素価であるからアルカリ精製で良好な原料になりうるとし、このものの塩素化物は従来のものと著しく異なり、塩素の分離が起らず安定であり¹⁴⁶⁾、そしてこの塩素化物を四塩化炭素溶液にし、メタノールで沈殿として分離する方法を報告した¹⁴⁷⁾。

根来^{148), 149)}は市販パラフィンの結晶構造を調べ、添加剤が結晶構造を微細化し、融点上昇効果を有し、硬度も増してくるなどを考察し¹⁴⁸⁾、加工紙パラフィンとその添加剤がパラフィン加工紙に及ぼす影響を考察した。パラフィン加工紙の良否は紙質、パラフィンの両者に支配されるが、パラフィンにポリエチレンを添加すると優秀な結果が得られる¹⁴⁹⁾。

伊田^{150)~153)}は薬品のプロテクティブコーティングに

関して研究した。糖類および多価アルコールのパラアミノ安息香酸エステルを合成しそれが優秀な性質を持つことを知り¹⁵⁰⁾、またセルロース誘導体の種々のアミノ酸エステルを合成し、そのうち酢酸セルロース系のものが良好であったが¹⁵¹⁾、PVA の性質に着目して PVA からポリビニルアミン誘導体を合成して同じく試験し¹⁵²⁾、さらにポリビニルアミノアセタール誘導体にして試験したものの溶解性の点で好ましくないものが多かったことを報告している¹⁵³⁾。(昭和34年6月1日受理)

文 献

- 1) 下岡, 外山, 本誌, **7**, 13 (1958)
- 2) 渡辺, 井上, 日水産, **24**, 83 (1958)
- 3) 下岡, 外山, 本誌, **7**, 28 (1958)
- 4) 露木, 塩谷, 松本, 本誌, **7**, 189 (1958)
- 5) 上野, 松島, 本誌, **7**, 341 (1958)
- 6) 田中, 外山, 日化, **79**, 366 (1958)
- 7) 高木, 外山, 日化, **79**, 1236 (1958)
- 8) 高木, 外山, 日化, **79**, 526 (1958)
- 9) 小山, 外垣, 渡辺, 外山, 本誌, **7**, 210 (1958)
- 10) 水野, 日農, **32**, 340 (1958)
- 11) 北村, 小原, 日農, **32**, 946 (1958)
- 12) 極本, 日化, **79**, 403 (1958)
- 13) 極本, 野田, 日化, **79**, 873 (1958)
- 14) 田村, 松井, 松本, 日化, **79**, 1053 (1958)
- 15) 平井, 松本, 本誌, **7**, 129 (1958)
- 16) 三輪, ビタミン, **14**, 755 (1958)
- 17) 沼田, ビタミン, **15**, 24 (1958)
- 18) 勝井, 石野, 三枝, ビタミン, **15**, 211 (1958)
- 19) 沼田, ビタミン, **15**, 214 (1958)
- 20) 原田, 木村, 本誌, **7**, 77 (1958)
- 21) 原田, 木村, 本誌, **7**, 142 (1958)
- 22) 原田, 木村, 本誌, **7**, 149 (1958)
- 23) 原田, 木村, 本誌, **7**, 195 (1958)
- 24) 原田, 木村, 本誌, **7**, 200 (1958)
- 25) 原田, 木村, 本誌, **7**, 345 (1958)
- 26) 根本, 工化, **61**, 316 (1958)
- 27) 岩切, 日化, **79**, 816 (1958)
- 28) 岩切, 日化, **79**, 910 (1958)
- 29) 和泉, 工化, **61**, 1475 (1958)
- 30) 木村, 高橋, 田中, 薬誌, **78**, 802 (1958)
- 31) 石井, 溝口, 市川, 工化, **61**, 76 (1958)
- 32) 堀, 小泉, 薬誌, **78**, 1003 (1958)
- 33) 小林, 望月, 中出, 本誌, **7**, 138 (1958)
- 34) 三原, 高岡, 日化, **79**, 668 (1958)
- 35) 三原, 高岡, 本誌, **7**, 88 (1958)
- 36) 小林, 望月, 中出, 本誌, **7**, 133 (1958)
- 37) 渡辺, 外山, 本誌, **7**, 419 (1958)
- 38) 尾藤, 本誌, **7**, 428 (1958)
- 39) 森田, 日化, **79**, 1406 (1958)
- 40) 栗田, 本誌, **7**, 186 (1958)
- 41) 荒木, 日化, **79**, 946 (1958)
- 42) 高瀬, 日化, **79**, 1500 (1958)
- 43) 須賀, 渡辺, 日化, **79**, 1167 (1958)
- 44) 宮, 志村, 本誌, **7**, 414 (1958)

- 45) 御園生, 織方, 桑田, 本誌, **7**, 90 (1958)
- 46) 衣川, 落合, 薬誌, **78**, 98 (1958)
- 47) 吉田, 尾本, 猪居, 薬誌, **78**, 183 (1958)
- 48) 猪居, 薬誌, **78**, 187 (1958)
- 49) 中川, 井上, 日化, **79**, 345 (1958)
- 50) 中川, 井上, 日化, **79**, 348 (1958)
- 51) 中川, 井上, 日化, **79**, 1194 (1958)
- 52) 柏木, 江崎, 日化, **79**, 594 (1958)
- 53) 江田, 福田, 日化, **79**, 1088 (1958)
- 54) 草野, 本誌, **7**, 400 (1958)
- 55) 草野, 本誌, **7**, 406 (1958)
- 56) 草野, 本誌, **7**, 1246 (1958)
- 57) 荒川, 河口, 薬誌, **78**, 148 (1958)
- 58) 三原, 日化, **79**, 7 (1958)
- 59) 三原, 日化, **79**, 11 (1958)
- 60) 三原, 日化, **79**, 195 (1958)
- 61) 三原, 日化, **79**, 197 (1958)
- 62) 大塚, 多田, 日農, **32**, 805 (1958)
- 63) 清水, 福原, 日水産, **24**, 760 (1958)
- 64) 熊沢, 本誌, **7**, 99 (1958)
- 65) 熊沢, 杉浦, 本誌, **7**, 156 (1958)
- 66) 須賀, 日化, **79**, 672 (1958)
- 67) 須賀, 日化, **79**, 676 (1958)
- 68) 須賀, 日化, **79**, 819 (1958)
- 69) 須賀, 日化, **79**, 823 (1958)
- 70) 間瀬, ビタミン, **15**, 104 (1958)
- 71) 間瀬, ビタミン, **15**, 108 (1958)
- 72) 間瀬, ビタミン, **15**, 111 (1958)
- 73) 間瀬, ビタミン, **15**, 161 (1958)
- 74) 間瀬, ビタミン, **15**, 164 (1958)
- 75) 間瀬, ビタミン, **15**, 168 (1958)
- 76) 間瀬, ビタミン, **15**, 172 (1958)
- 77) 間瀬, ビタミン, **15**, 176 (1958)
- 78) 間瀬, ビタミン, **15**, 179 (1958)
- 79) 間瀬, ビタミン, **15**, 182 (1958)
- 80) 間瀬, ビタミン, **15**, 185 (1958)
- 81) 間瀬, ビタミン, **15**, 189 (1958)
- 82) 間瀬, ビタミン, **15**, 193 (1958)
- 83) 間瀬, ビタミン, **15**, 196 (1958)
- 84) 間瀬, ビタミン, **15**, 199 (1958)
- 85) 間瀬, ビタミン, **15**, 203 (1958)
- 86) 間瀬, ビタミン, **15**, 208 (1958)
- 87) 阿河, 殿谷, 小森, 工化, **61**, 323 (1958)
- 88) 美間, 薬誌, **78**, 381 (1958)
- 89) 美間, 薬誌, **78**, 983 (1958)
- 90) 美間, 薬誌, **78**, 988 (1958)
- 91) 勝井, 飯間, ビタミン, **14**, 44 (1958)
- 92) 勝井, 飯間, ビタミン, **14**, 47 (1958)
- 93) 勝井, 飯間, ビタミン, **14**, 312 (1958)
- 94) 美濃, ビタミン, **14**, 248 (1958)
- 95) 美濃, ビタミン, **14**, 255 (1958)
- 96) 美濃, ビタミン, **14**, 264 (1958)
- 97) 木村, ビタミン, **14**, 19 (1958)
- 98) 木村, ビタミン, **14**, 21 (1958)
- 99) 木村, ビタミン, **14**, 566 (1958)
- 100) 木村, ビタミン, **14**, 570 (1958)
- 101) 沼田, 木村, ビタミン, **15**, 16 (1958)
- 102) 沼田, 木村, ビタミン, **15**, 19 (1958)
- 103) 沼田, 木村, ビタミン, **15**, 21 (1958)
- 104) 沼田, ビタミン, **15**, 28 (1958)
- 105) 沼田, 森之, ビタミン, **15**, 76 (1958)
- 106) 高橋, 河野, ビタミン, **15**, 314 (1958)
- 107) 山下, ビタミン, **15**, 330 (1958)
- 108) 茅根, ビタミン, **14**, 356 (1958)
- 109) 根本, ビタミン, **14**, 576 (1958)
- 110) 藤原, 木村, ビタミン, **15**, 221 (1958)
- 111) 益山, 安原, 日農, **32**, 443 (1958)
- 112) 山田, 松田, 工化, **61**, 1478 (1958)
- 113) 川崎, 肥田, ビタミン, **15**, 383 (1958)
- 114) 肥田, ビタミン, **15**, 387 (1958)
- 115) 品川, 壬生, ビタミン, **15**, 455 (1958)
- 116) 尾藤, 加藤, 本誌, **7**, 214 (1958)
- 117) 藤村, 外山, 本誌, **7**, 31 (1958)
- 118) 栗田, 本誌, **7**, 153 (1958)
- 119) 尾上, 日化, **79**, 801 (1958)
- 120) 桜井, 岡本, 本誌, **7**, 74 (1958)
- 121) 桜井, 藤原, 工化, **61**, 569 (1958)
- 122) 立石, 藤原, 桜井, 工化, **61**, 1580 (1958)
- 123) 立石, 藤原, 桜井, 工化, **61**, 1583 (1958)
- 124) 桜井, 真空化学, **6**, 103 (1958)
- 125) 大木, 渡辺, 荒, 真空化学, **6**, 155 (1958)
- 126) 酒井, 石井, 工化, **61**, 358 (1958)
- 127) 酒井, 石井, 工化, **61**, 1473 (1958)
- 128) 根本, 工化, **61**, 984 (1958)
- 129) 正田, 山本, 霜島, 本誌, **7**, 8 (1958)
- 130) 松村, 井口, 松本, 薬誌, **78**, 1259 (1958)
- 131) 岡村, 片桐, 竹本, 工化, **61**, 241 (1958)
- 132) 岡村, 片桐, 竹本, 工化, **61**, 243 (1958)
- 133) 寺島, 吉川, 芳崎, 本誌, **7**, 351 (1958)
- 134) 寺島, 吉川, 芳崎, 本誌, **7**, 358 (1958)
- 135) 石井, 草野, 齊藤, 工化, **61**, 180 (1958)
- 136) 小森, 榊原, 藤原, 工化, **61**, 319 (1958)
- 137) 小森, 阿河, 殿谷, 野崎, 工化, **61**, 1250 (1958)
- 138) 木村, 柏谷, 浅原, 工化, **61**, 1162 (1958)
- 139) 益山, 日農, **32**, 440 (1958)
- 140) 石井, 間瀬, 金城, 本誌, **7**, 70 (1958)
- 141) 豊水, 榎本, 富安, 日水産, **24**, 743 (1958)
- 142) 佐藤, 加藤, 工化, **61**, 69 (1958)
- 143) 竹下, 田中, 本誌, **7**, 17 (1958)
- 144) 竹下, 工化, **61**, 330 (1958)
- 145) 竹下, 宮内, 本誌, **7**, 424 (1958)
- 146) 鈴木, 日水産, **24**, 45 (1958)
- 147) 鈴木, 日水産, **24**, 381 (1958)
- 148) 根来, 本誌, **7**, 97 (1958)
- 149) 根来, 本誌, **7**, 23 (1958)
- 150) 伊田, 薬誌, **78**, 616 (1958)
- 151) 伊田, 薬誌, **78**, 619 (1958)
- 152) 伊田, 薬誌, **78**, 651 (1958)
- 153) 伊田, 薬誌, **78**, 655 (1958)