材料中の水溶性成分が溶出して栄養上の損失にもなり、用いた油を洗い流す作用もするので、調理上、この遊離水、遊離油量はなるべく少ないことが望ましい。遊離水量を少なくするためには発散水分量を多くすることが必要であって、いためものの製品のできばえには、なべに対する材料の量、火力の強弱などの諸条件が大きな影響を持つものである。

3・2 いためものの油の劣化について

Table-5 から、薄膜の状態での加熱およびいため操作により、油はかなり劣化することがわかる。

Table-6 にみられるように、脂肪酸組成の面でも、加熱時間の経過に従い各脂肪酸が減少し、とくに不飽和酸の減少が大きい。一方、非流出部が増加している。この部分は重合物であると考えられる。加熱時間が短いわりには、このように薄い層となって加熱されるときには、この非流出部が増加している。

いためものの条件では 5 min の加熱が揚げ物の場合の 200°C、2~3 hr 程度の加熱⁷⁾に相当するようである。

これら薄膜の状態において加熱されときの油の酸化

の機構、酸化生成物などについては、揚げ物の条件でのそれとはかなり様相が異なることが予想され、また、いためものの際には、同じく薄膜でも、塗膜の場合とは油の種類、温度、変質の進捗度などにおいて、かなりの相違があると思われる。いためものの条件における油の変化の内容については後に研究をする予定である。

本報告は、昭和 40 年 10 月油化学研究発表会で報告した。いためもの調理における問題点について種々御指摘いただいたお茶の水女子大学食物学科松元文子教授にお礼申し上げる。

(昭和 41 年 4 月 12 日受理)

文 献

- 1) 島田, 家政学雑誌, **17**, 11 (1966)
- 2) 松山, 佐藤, 福島, 栄養学雑誌, **23**, 113 (1965)
- 3) 辻, “料理全集”, p. 1193 (1958), 日本割烹学校, 大阪
- 4) 主婦の友社編, “料理全書”, p. 265 (1955), 主婦の友社, 東京
- 5) E.W. Turner *et al.*, *Food Technology*, **8**, 326 (1954)
- 6) 王馬熙純 “中国料理” p. 31 (1957), 柴田書店, 東京
- 7) 太田, 向井, 岩田, 山本, 森田, 油化学, **13**, 471 (1964)
- 8) W.O. Lundberg, “Autoxidation and antioxidants” II, p. 655 (1962), Interscience Publishers, New York

セッケンに対する γ 線照射の効果

斎藤 健*・矢沢賢児*・若林弘和*・野口 駿**

* ミツワ石鹸株式会社東京工場 (東京都墨田区八広 5 丁目)

** 東京大学応用微生物研究所 (東京都文京区弥生 1 丁目)

Effect of γ -Ray Irradiation on Soaps

Ken SAITOH*, Kenji YAZAWA*, Hirokazu WAKABAYASHI* and Shun NOGUCHI**

* Mitsuwa Soap Co., LTD. Tokyo, Factory (5-chōme, Yahiro, Sumida-ku, Tokyo)

** Institute of Applied Microbiology, University of Tokyo (1-chōme, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo)

Effect of γ -ray (^{60}Co) irradiation on the properties of soaps was studied by means of X-ray diffraction method especially with regard to crystal form and crystallinity. And, from the point of view of practical use, the solubility by abrasion of the soaps were also measured.

On the irradiation of up to 2×10^7 r. of total dose, all soaps, regardless of commercial soaps or single fatty acid soaps, were very resistible in relation to crystal form and only slight increase in crystallinity was observed for commercial soaps.

1 緒 言

種々の物質に放射線を照射することによっていろいろの変化を生じることが知られている。とくに高分子物質に対する放射線照射効果は著しく、このうち結晶に関して Slichter ら¹⁾ は中性子, および電子線で照射したポリエチレンで面間隔の変化を X 線回折法を用いて研究し Fuschillo ら²⁾ は原子炉で照射したポリエチレンについ

て、核磁気共鳴法から結晶化度に変化が起こることを報告している。この報告によれば放射線をあてると結晶化度が一時減少し、さらに線量を増すと結晶化度はふたたび増大するが、この現象は線量が増加することによって橋かけがふえ、セグメントの運動性が妨げられるためと解釈されている。また Mandelkern³⁾ は γ 線を照射したポリエチレン繊維の密度変化でやはりこのような極小値を生ずることを報告している。

油脂の分解においても照射による性状の変化、分解、重合などが研究されているが、セッケンに関する研究はまだほとんど行なわれていないようである。しかしながらすでにセッケンの商品価値を増加する目的で小規模な放射線利用も考案されており、またセッケンの性状が種々の加工処理によって比較的影響を受けやすいことを考えれば品質改良に対する高エネルギー源としての放射線利用は、将来この分野でも当然問題となろう。

本研究はこうした見地から、セッケンの放射線照射による性状の変化を X 線回折法により、面間隔および結晶型の変化と結晶化度の変化から検討し、また実際の物理性に関連して摩擦溶解度の測定を行なったものである。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 ワク練りセッケン

冷却し、乾燥前（水分 30.96%）のセッケンの冷却面を照射し、ならびに測定面とした。

2.1.2 機械練りセッケン

機械練りセッケンは結晶に方向性があり¹⁾、試料切断面をそろえる必要があるため、通常の機械装置で押し出した棒状セッケンの押し出し方向に対して平行な面と、これと 90° の角をなす面（断面）を照射ならびに測定面とした。

2.1.3 単一脂肪酸セッケン

Table-1 に示す単一脂肪酸よりなるセッケンを風乾、および加熱乾燥した粉末を試料とした。

いずれの場合にも照射にあたってポリエチレン膜で試料をコートしたのち脱気し、照射中の水分の揮散を防いだ。これにより照射に長時間を要した場合にも試料表面よりの水分揮散は認められなかった。

2.2 線源および線量

⁶⁰Co を線源とし、X 線回折試料に対する全線量は、 10^4 r., 10^5 r., 10^6 r. および 2×10^7 r. とした。なお単一脂肪

酸セッケンに対しては 2×10^7 r. のみとした（線量率 1.7×10^3 r./hr, 東京農業大学, アイソトープ研究所にて照射）。

摩擦溶解度用試料に対する全線量は 10^6 r. および 10^7 r. とした（線量率 10^6 r. ... 5.1×10^4 r./hr, 10^7 r. ... 5.3×10^5 r./hr, 原子力研究所, 東海研究所にて照射）。

2.3 測 定

2.3.1 X線回折

装置は理学電機製, X 線回折計数装置 Model D-3 F で測定条件はつぎに示すとおりである。

Voltage	30 kW
Current	15 mA
Scale factor	16
Multiplier	1
Time constant	4
Scanning speed	2°/min

測定は単一脂肪酸塩（粉末）の場合には常法に従い、固体試料の場合には表面を平らにして粉末法用の測定板に取り付けて行なった。

2.3.2 摩擦溶解度

JIS K 3304 に規定された装置、および方法を用いた（10, 20, 30 および 40°C）。

2.4 解析方法

2.4.1 結晶化度の変化

X線回折法を用いた結晶化度は(110), (200) 面による回折ピーク（それぞれ 4.5 Å, 4.1 Å 付近）および 2.95 Å 領域のピークの強度とベースライン（バックグラウンド）の高さによって推定した。すなわち強度の増大は結晶化度の増加であり、ベースラインの高さの増大は、非結晶部分の増加と解釈した。

ここに用いた結晶化度は既報⁵⁾ の NMR による結晶化度とは必ずしも同一でなく、おそらくは NMR 法によるものは、X 線的には回折を示さぬ微細な結晶をも含んでいるものと思われる。

2.4.2 面間隔または結晶型の変化

Ferguson⁶⁾ によると市販セッケンの主要結晶である

β 型と ω 型結晶の特性環は、それぞれ 2.80 Å と 2.95 Å 付近に生ずるとしている。しかし本測定結果によると 2.95 Å 付近にははっきりこの特性環と考えられるピークがみられ、2.80 Å 付近にもピークがみられるが、これは長面間隔 (0016) ... 2.76 Å のピークと重なり (0016) のピークが比較的大きな強度を有しているため⁴⁾ Ferguson のいうように β 型の特性ピークとして利用することにはいくぶんの疑問がある。Ferguson は同時に長面間隔でも変化を生じるとしているの、この報告では (003), (110), (200) 面による回折ピーク、および

Table-1 Properties of fatty acids.

Na salt	C number	N.V.	Moisture of Na salts (%) (air dried)	mp (°C)	Note
Laurate	12	276.4	2.25	45.1	Eastman product
Tridecanate	13	260.4	3.89	38.5	Prepared in our lab.
Myristate	14	245.0	2.53	54.0	Eastman product
Pentadecanate	15	232.4	5.77	48.5	Prepared in our lab.
Palmitate	16	218.6	2.86	62.0	Merck product
Heptadecanate	17	204.1	3.86	58.5	Prepared in our lab.
Stearate	18	201.1	2.68	69.2	Merck product
Nonadecanate	19	183.6	3.09	66.5	Prepared in our lab.
*Oleate	18= <i>cis</i>	182.7	2.02	8.0	Merck product

* I.V.=83.3

ω 型結晶の特性ピーク (2.95 Å) の面間隔を比較した。

またこの特性環の領域でのワク練りセッケンのピークはブロードで誤差を生じやすいため除外した。

なお (110) および (200) 面の決定は Müller⁷⁾ の報告に基づいた。

3 結 果

3.1 放射線吸収量と温度変化

予備実験としてワク練りセッケン, および機械練りセッケンについて r 線の透過量を求めたがいずれの場合にも厚さ 1 cm につき r 線の透過率は約 99% 程度で, 吸収される放射線量は約 1% 以下と考えられる。また照射時の試料の温度変化はいずれの場合にもほとんど認められなかった。

3.2 結晶化度の変化

市販セッケンについて Fig.-1 および Fig.-2 に未照射試料を 1.0 とした場合のベースラインの高さの比, および (110), (200) 面によるピークおよび ω 型の特性ピーク (2.95 Å 領域) の相対強度を示した。

一般にセッケンの結晶状態は製造工程, 水分含量, 構成脂肪酸などによって異なり, ワク練りセッケンと機械練りセッケンとは大きな差があり, 同種のセッケンでも調製時点の異なった試料では X 線強度にバラツキが認められる。しかし, ここで使用した同種の試料はこうしたバラツキをできるだけ小さくするために, すべて同一セッケン片より得たものでここに示された各試料のベースライン, 各面間隔の変化はいずれの場合にも r 線照射量の増加に伴ってわずかなではあるが結晶化度の増大を表わしていると考えられる。

単一脂肪酸セッケンに対する結果は Table-2 に示した。

この場合にはいずれの場合にも変化はないと考えられる。市販セッケンの結果は, 放射線のエネルギーによって非結晶部分の一部が結晶化したものと考えられるが, そのほか回折強度の弱い微細な結晶が集まって, より大

Table-2 Relative height of base line and intensity of (200) (single fatty acid soaps).

C number	Air dried		Heat dried	
	Base line (I_{irr}/I_0)	200 (I_{irr}/I_0)	Base line (I_{irr}/I_0)	200 (I_{irr}/I_0)
C 12	0.90	1.00	1.14	1.14
13	1.08	1.00	1.00	1.14
14	0.90	0.97	1.21	1.15
15	0.97	0.99	1.07	0.94
16	0.93	0.93	0.93	1.04
17	0.96	0.99	1.13	1.10
18	0.81	0.86	1.17	1.13
19	0.95	1.02	1.08	1.05
OL	0.85	0.86	1.03	1.01

Fig.-1 Relative height of base line.

Fig.-2 A Relative intensity of (110).

Fig.-2 B Relative intensity of (200).

Fig.-2 C Relative intensity of ω peak.

きく生長したものと考えられる。いずれの場合にも低水分含量の単一脂肪酸セッケンでの結果に変化が認められないことから, 市販セッケン中の水分がこれらのことに大きく関与しているものと考えられる。この解釈にはより詳細な実験を要すると思われる。

3.3 面間隔 (結晶型) の変化

市販セッケンについて Table-3 および Fig.-3~5 にも面間隔の値を示した。

いずれの場合にも変化はほとんどみられない。またいずれの単一脂肪酸セッケンにおいても, やはり結晶型の

Table-3 Effect of “ γ -ray” irradiation on some characteristic spacings.

Sample	Dose (r)	003 (Å)	110 (Å)	200 (Å)	Peak of ω crystal
Framed soap	0	14.72	4.67	4.00	—
	10^4	14.72	4.62	3.97	—
	10^5	14.97	4.67	4.02	—
	10^6	14.72	4.56	3.98	—
	2×10^7	14.72	4.67	4.00	—
Milled soap (parallel face)	0	14.97	4.64	4.13	3.00
	10^4	14.72	4.67	4.13	3.00
	10^5	14.72	4.62	4.09	3.00
	10^6	14.72	4.62	4.15	3.00
	2×10^7	14.97	4.61	4.11	3.00
Milled soap (perpendicular face)	0	14.72	4.45	4.06	3.00
	10^4	14.72	4.55	4.06	3.00
	10^5	14.72	4.49	4.07	3.00
	10^6	14.72	4.46	4.06	2.99
	2×10^7	14.72	4.54	4.06	3.01

Fig.-3 Some characteristic diffraction patterns of radiated milled soaps (parallel face). **Fig.-4** Some characteristic diffraction patterns of radiated milled soaps (perpendicular face).

変化は認められなかった。

この結果から明らかなように、セッケンの結晶型はかなり大量の γ 線照射に対しても強い抵抗性を示す。しかしこれは、おそらく前述のように照射量の大部分が透過

Table-4 Solubilities by abrasion of soaps (abrasion time...10 min).

Sampl	Dose	Temp.			
		10°C	20°C	30°C	40°C
Framed soap	0 r	0.2	0.8	4.8	20.6
	10^6	0.6	2.1	7.0	27.4
	10^7	0.5	1.1	6.8	26.3
Milled soap (parallel face)	0	10.4	24.4	44.7	45.0
	10^6	12.3	23.2	41.8	48.2
	10^7	11.1	27.8	44.3	46.5
Milled soap (perpendicular face)	0	18.0	25.4	37.2	43.2
	10^6	15.6	24.3	37.8	46.6
	10^7	14.8	27.2	37.0	45.0

Fig.-5 Some characteristic diffraction patterns of radiated framed soaps.

してしまうためであろう。

3・4 摩擦溶解度

結果を Table-4 に示した。

いずれの場合にも水温に対するパターン自体の変化は認められず、40°C のいくつかの値の変化もこれを結晶化度の変化、あるいは結晶型の変化に結びつけて考えるには至らない。なお、ワク練りセッケンの値が機械練り

セッケンの値に比べて低い値を示すのは、結晶型の相違とともに結晶化度が近いためである。

4 考 察

放射線を照射することによって、面間隔に変化を与えるためには結晶格子が変化を起し炭素鎖の配列が変わるに必要なエネルギーを与えなければならないが、セッケンのように γ 線を容易に透過させてしまう物質ではその効果は小さく、セッケン結晶がこのような変化を受けるには α 線、 β 線、中性子線などの粒子線を用いるか、 γ 線、X線のような電磁線ならばより強力な照射が必要であろう。こうした際には当然それに伴うほかの反応も考慮せねばならない。一方微細結晶の生長によると考えられる結晶化度の増大は、X線回折でわずかながら認められ、比較的低いエネルギーで起こりうるものであるかもしれない。また高分子でみられる低線量における結晶化度の低下はこの実験では認められず、3・2 でみられた結晶化度の変化が γ 線照射のみのためであるかどうか疑わしい。こうしたことから、さらに、線量、あるいは放射線の種類を変えた検討が必要であろう。

なお、市販セッケン中に含有される色素は γ 線照射によって、耐熱性、耐光性にすぐれた黄橙色色素も、比較的耐光性に乏しい桃色色素も共に著しい退色を示した。しかし、樹脂処理を行なった桃色色素の場合には、本実験でかなりすぐれた抵抗性が示された。

(昭和 41 年 4 月 18 日受理)

文 献

- 1) W.P. Slichter, E.R. Mandell, *J. Phys. Chem.*, **62**, 334 (1958)
- 2) N. Fuschillo, J.A. Sauer, *J. Appl. Phys.*, **28**, 1073 (1957)
- 3) L. Mandelkern, D.E. Roberts, J.C. Halpin, F.P. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 46 (1960)
- 4) 斎藤, 野口, 油化学, **15**, 460 (1966)
- 5) 野口, 農化, **34**, 416 (1960)
- 6) R.H. Ferguson, F.B. Rosevear, R.C. Stillman, *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 1005 (1943)
- 7) Müller, *Proc. Roy. Soc.*, **A 120**, 445 (1928)