説 説

放 射 線 と 油 脂

小 森 三 郎*

Radiochemistry of Fats

Saburō KOMORI

原子力発電は将来安価な放射線源を供給してくれる可能性がてきてきた。東海村には原子炉が燃え、ホトトラホラトリーや電子加速装置は所々に設置されて放射線化学の研究も行ないやすくなった。放射線は非常に強いエネルギーを持っていて、それが衝突した分子にだけ強い作用を惹き起こす。この反応は低温でも起こるし、従来他の方法では行ない得なかった化学反応をも起こすことかてくる。欧米では研究者も為政者も、また工場の経営者も放射線化学の開拓に熱心であって、その研究成果が多数発表されている。油脂の放射線化学の論文も相当数になり、工業的にも取り上げて面白そうなものも見受けられるようになったのでここにその概要を紹介する。

1 放射線による脂肪酸の真空中または不活性カス中での化学変化

石油の根源を明らかにするために油脂や脂肪酸の放射線照射の研究は他の放射線化学に比して早くから行なわれた。海中の微生物が堆積し、その油脂成分やタンパク質が地殻の放射線によって脱炭酸、分解、重合を起こして石油となったと考えられるからである。

Sheppard, Burton¹⁾ および Honig²⁾ は酢酸、カプリル酸、ラウリン酸およびパルミチン酸に 100 mc のラトンを照射して、生成物を試験した。地中で作用する放射線は主として α 線であるからである。ラトンは 3.85 日の半減期を持ち α -粒子を放出して崩壊する。脂肪酸をガラス容器に一樣に塗り、それを真空にしてラトンを入れると初めのうちは崩壊したラトンの量に比例してカスが発生する。この生成カスは表-1 に示したように炭酸カスと水素が主成分であって、少量の一酸化炭素、水および低級炭化水素類をも含んでいる。生成する水素の量は脂肪酸の分子量とともに増加する。したがってメチレン基の数と C-H 結合の切断量とは正比例するもの

と認められる。

水溶性の脂肪酸も生成するかそれは 100 mc のラトンの崩壊でラウリン酸で 0.06 ミリグラム当量、パルミチン酸で 0.05 ミリグラム当量である。照射中には空気に絶対に触れていないので酸化分解を受けたものではなく、-C-C- 結合が照射によって切断されて生成したものである。ラウリン酸とパルミチン酸を照射したものから同量の 100 mc ラトン当り 80 mg のウンデカン酸とペンタデカン酸が分取、確認されたので α 粒子の攻撃によっては次式による脱炭酸反応が行なわれることは確実である。

発生する水素、炭酸カス、炭化水素の量から計算すると、C-H 結合 100 が切れることに -C-COOH 結合 45 と鎖中の -C-C- 結合 5 が切れることとなる。この割合は時間の経過とともに変るはずである。-C-COOH の結合は他の -C-C- 結合に比べてずっと切れやすい。

表-1

照射された脂肪酸 発生カスの種類	酢酸	カプリル酸	ラウリン酸	パルミチン酸
H ₂	18*	33	42	48
CO ₂	37	51	41	34
CO	22	10	11	6
H ₂ O	—	3	4	10
CH ₄	20	0.7	0.6	0.4
C ₂ H ₆	3.7	1.0	0.5	0.6
C ₃ H ₈		0.4	0.1	0.1
C ₄ H ₁₀		0.7	0.2	0.8

* 表中の数字は vol% を示している。

表-2

照射された物質	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	NH ₃
パルミチン酸カルシウム	82.5*	11.7	1.8		1.5				—
パルミチン酸セチル	85.0	4.0	3.0	1.8	1.0	1.0	1.0		—
セハノン酸	26.3	68.9	2.1	0.6			3.0		—
オクタデシルアルコール	90.3	1.3	3.7	3.2	0.6	0.4	0.5	—	
トテンルアミン	69.0								31.0

* 数字は vol% を示す。

* 大阪大学工学部応用化学教室（大阪府都島区東野田 9 丁目）

Breger³⁾ は長鎖のエステル、脂肪酸塩、アルコールおよびアミンに α 線を照射した結果を報告している。その結果は表-2 のようである。これらの化合物では遊離脂肪酸に比し、カスの発生量も少なく、脱炭酸の程度もカス状の炭化水素生成量も少ない。

加速された重陽子、陰極線または原子炉内の種々の放射線を炭化水素に照射するときも α 線照射と同様に C-H および C-C の切断が起こる^{4) 5) 6)}。直鎖炭化水素では C-H の切断が主反応で、生成したアルキルラシカルは互いに結合して分子量が増大してゆく。C-C 結合が切断されるときは鎖端のところ、特に 3~4 番目が切れやすい。

Burton⁷⁾ は飽和酸を含まないオレイン酸 56.8 g を MIT のサイクロトロンで得られた加速重陽子で照射した。この重陽子は 9 μ A の平均強度を持つものであった。全部で 2 hr の照射の間に 30 min ごとにカスを集めて分析した結果表-3 のようであった。水素の生成割合は絶えず増加し、炭酸ガスの生成は減少していった。脂肪酸は次第にコハク色となり、ケイ光を持った重油に似た色に変わった。2 hr の照射によってオレイン酸は 31% かもとのまま残り、約 10% が不ケン化物となり、52% が重合した脂肪酸となり、1.7% のステアリン酸が検出、確認された。100 eV のエネルギーの注入によって変化したオレイン酸の分子の数は 2.6 であった。それによって生成したステアリン酸分子の数は 0.047 であった。この実験によって C-H 結合の分裂によってできた水素原子が二重結合に添加してステアリン酸かてきることか明らかである。10% の不ケン化物は Burton および Breger⁸⁾ によってヘプタセセン-8 であることか確認された。以上の実験から不飽和脂肪酸の照

表-3 オレイン酸の加速重陽子照射で生成するカスの組成

	Cut 1	Cut 2	Cut 3	Cut 4
H ₂	41.2	44.0	55.1	56.4
CO ₂	41.4	42.6	32.2	28.8
CO	5.8	4.5	2.9	6.8
H ₂ O	3.5	2.9	4.8	0.7
CH ₄	3.9	0.4	0.5	4.2
C ₂ H ₆	0.4	1.2	1.0	1.1
C ₂ H ₄	3.9	0.4	1.1	1.9
C ₃ H ₈		1.5	0.5	
C ₄ H ₁₀		1.6	0.9	
C ₄ H ₈		0.6	—	
C ₅ H ₁₂		0.4	0.2	
C ₅ H ₁₀		0.4	0.1	
C ₆ H ₁₄			0.3	
C ₇ H ₁₆			0.1	
C ₇ H ₁₄			0.1	

射も飽和脂肪酸のときと大差なく、脱炭酸、脱水素とともに重合が盛んに起こるのであるが、二重結合の一部が水素添加されることは注目すべきである。

2 不飽和酸の異性化

Pan⁹⁾ はオレイン酸を真空封管中で 3 MeV の陰極線で 13.4 $\times 10^6$ ~401.6 $\times 10^6$ rep (文末参照) の照射を行なった。オレイン酸は 187.4 $\times 10^6$ rep で 4.9%, 401.6 $\times 10^6$ rep では 14.6% トランス化された。やや純度の悪いオレイン酸では 45 $\times 10^6$ rep で 2.5%, 70 $\times 10^6$ rep で 9.4% 異性化された。オレイン酸カリウムの 2.5% 水溶液は 5 $\times 10^6$ rep の照射で 8.3%, 10 $\times 10^6$ rep で 11.9% 異性化された。異性化反応のほかに重合反応も起こったことか認められた。

Lang¹⁰⁾ らは綿実油を 3 MeV の陰極線で空气中ならひに減圧下で照射したものの吸収スペクトルを調べた。その結果は表-4 のようである。照射量とともに 259 m μ , 269 m μ および 280 m μ の共役トリエンの吸収は減少した。これは主として酸化によるものである。これに反し、共役シエンの吸収 (230~232 m μ) は増大している。共役シエンの吸収は C-C 二重結合の隣りが酸化されても起こるか、そのときは吸収のすれが起る。しかし減圧で照射したものの方が 230 m μ 付近の吸収が増しているから照射によって二重結合が移動して共役シエンが生成することも確かである。

表-4 空気中および減圧下で照射した場合の紫外吸収スペクトルに対する影響

波 長 (m μ)	吸 収 極 大 (l/g $\cdot$ cm)				
	比較資料	10 ⁷ rep		2.5 $\times 10^7$ rep	
		25mmHg	1 atm	25mmHg	1 atm
230	0.781	—	—	—	—
231	—	0.922	—	—	—
232	—	—	0.894	1.229	1.156
259	0.331	—	—	—	—
269	0.428	0.254	0.253	0.139	0.119
280	0.352	0.202	0.201	0.115	0.097

3 脂肪酸およびそのエステルの酸化に及ぼす放射線の作用

オレイン酸およびそのエステルは紫外線の照射によって酸化を促進することか知られている¹¹⁾。Dugan¹²⁾ らは r 線のオレイン酸およびそのエステルの酸化に対する影響を調べている。 r 線源には ⁶⁰Co の 33 r/sec と 118 r/sec のものを用いた。実験結果は表-5~7 に示すようである。

オレイン酸を、 r 線をあてない他は同じ条件で酸化しても 335 hr 後コン跡の過酸化物質価 (P O V) を示すた

表-5 γ 線照射下のオレイン酸の酸化
(20°C, 33 r/sec)

時間 (hr)	P O V (m equiv*/kg)	カルボニル価 (m mol**/kg)	$E_{1cm}^{1\%}$ (224m μ)
17 1	72	15.2	14 3
21 4	130	—	—
27 0	—	28 6	—
65.7	604	90 1	23 2
96 9	793	238 0	23.8
140 7	1022	380 0	21 4
193 0	1130	373 0	20 8
216 1	1229	646 0	21 4

* ミリグラム当量 ** ミリグラムモル

表-6 γ 線照射下のステアリン酸コハルトを含むオレイン酸の酸化 (20°C, 33 r/sec)

時間 (hr)	P O V. (m equiv/kg)	カルボニル価 (m mol/kg)	$E_{1cm}^{1\%}$ (224m μ)
27 8	222	312	33 9
70 9	342	757	53 5
141 8	484	857	74.1
211 5	559	1046	95 0

けてあるが、20°C, 33 r/sec ではオレイン酸はよく酸化され、216 hr 後 P O V. 1229 m equiv/kg に達した。これはオレイン酸モノヒドロパーオキシド含量19.3%に相当する。これ以上酸化を進めると P.O.V. の増加の速度は非常に小さくなり、カルボニル価の増加が大になって第二次生成物の形成が早められる。 $E_{1cm}^{1\%}$ 224 m μ は α, β 不飽和ケトンであって、その生成は認められたが反応中かなり一定に留った。酸化促進剤としてステアリン酸コハルトをオレイン酸の 0.57% 共存させると P O V. は半分となり、カルボニル価は2倍となり、 α, β -不飽和ケトンの生成量も増加した。他の文献でも認められているようにコハルト塩はヒドロパーオキシドを分解する。照射を 118 r/sec にすると P.O.V. の上昇は早くなるが、早められる度合は初期の方が著しい。P O V. の最高値は 1900 以上にもなり、カルボニル価の上昇は比較的遅い。照射温度を 7.5~56°C に変えたときの影響は表-8 のように温度が高いと P O V. およびカルボニル価の上昇は著しく早められることがわかる。

このような強力な放射線的作用によって生成するヒドロパーオキシドが不飽和酸の普通の自動酸化で生成するヒドロパーオキシドと同じ位置が酸化を受けたものであるかどうかという点も明らかにされている。 γ 線照射で得られたヒドロパーオキシドを図-1 のように処理して生成したモノカルボン酸とアルキルアミンを定量するとヒドロパーオキシド基

表-7 γ 線照射下のオレイン酸メチルの酸化
(75°C, 118 r/sec)

時間 (hr)	P O V. (m equiv/kg)	カルボニル価 (m mol/kg)	$E_{1cm}^{1\%}$ (224m μ)
17 1	160	30	3 2
40.7	320	43	7 6
58 9	451	64	10.2
124 6	850	303	19 5
152 7	980	359	23 1
218.1	1430	519	35 6
240 1	1510	—	35 8
306 6	1720	545	44 7
333 0	1780	—	50 7
455 4	1930	—	—

表-8 オレイン酸メチルに 118 r/sec の γ 線照射を 100 hr 行なったときの温度の影響

温 度	P O V (m equiv/kg)	カルボニル価 (m mol/kg)	$E_{1cm}^{1\%}$ (224 m μ)
7.5	720	200	22
29	1450	475	27
36	1720	440	24
42	2160	—	36
56	2450	618	39.4

のついている位置は表-9 のようになり、Ross の実験結果と同じく炭素の位置は 10>11>8>9 の順である。したがって普通の自動酸化のときと全く同様に放射線による酸化も C-C 二重結合の隣りがまず脱水素され、きた炭素遊離基に酸素が付加し、連鎖反応によって進行するものと考えられる¹³⁾。

図-1 酸化生成物の構造決定

表-9

酸化温度 \ OOH 基のついている炭素の位置	8	9	10	11
I (7.5°C)	1 9	7 8	56 0	34 0
II (5.6°C)	6 0	9 6	59 6	24 9

Chipalt⁽⁴⁾ らはパルミチン酸メチル、オレイン酸メチル、リノール酸メチル、トウモロコシ油脂脂肪酸メチルおよび豚脂に対する β 線および γ 線の作用を報告している。室温で酸素中、窒素中および真空中で 2×10^6 rep の照射を行なった結果は表-10 のようである。

過酸化物の生成は酸素中ではパルミチン酸メチルでも

表-10 酸素の存在する場合、しない場合の影響
(2×10^6 rep, 室温)

試料	P O V (mmol/kg)	カルボニル化合物 (m mol/kg)		Flavor
		不飽和	飽和	Score
酸素存在下 (β- または γ- 線)				
パルミチン酸メチル	2 2	0 3	4 9	0 7
	2 3	0 6	5 0	1 8
	3 2*	0 5	4 3	1 8
	2 8*	0 7	3 6	2 0
オレイン酸メチル	4 6	1 8	3 7	1 4
リノール酸メチル	12 8	1.8	2 8	0 9
	6 9	3 1	3 6	1 3
	18 5	5.4	5 1	1 7
トウモロコシ油脂 脂肪酸メチルエステル	19 4	9 3	3 5	2.2
	11.4	8 7	3 8	1 2
	19 6	9 3	5 8	1 3
豚脂	10 1*	3 0	9 8	2 1
	10 6*	2 8	10 1	1 7
窒素存在下 (β- または γ- 線)				
パルミチン酸メチル	1 1*	0 1	2 0	0 5
	1 8*	0 2	2 1	1 0
リノール酸メチル	0 7	1 2	2 6	1 7
	0 7	1 9	1 7	1 0
トウモロコシ油脂 脂肪酸メチルエステル	1 8	6 2	1 5	1 7
豚脂	1 7	1 6	6 8	0 7
真空中 (γ- 線)				
パルミチン酸メチル	0	0 2	1 9	0 5
	0*	0 1	2 0	0 5
	1 0*	0 2	2 0	0 5
豚脂	0 5*	1 4	5 9	0 9
	0 5*	1 4	6 3	1 3

* 同時に照射した二つの試料より得られた値、他の値は別の実験で得られたもの。

起こり、リノール酸メチルはオレイン酸メチルに比較して著しく多くなる。飽和カルボニル化合物の生成はパルミチン酸メチルの照射のときも認められるが不飽和カルボニル化合物 ($\frac{4 \cdot 204 A_{460} - 3 \cdot 266 A_{430}}{W}$ の式から算出) はほとんど生成しない。十分酸素を除いた窒素中での反応でも過酸化物は生成するか真空中では過酸化物はほとんど生成せず、カルボニル化合物もわずかってくる程度である。

水を乳化剤とともにまたは乳化剤なしに 4~5% 共存させたときの結果は表-11 のようであって不飽和酸メチルでは水の共存によって過酸化物の生成およびカルボニル生成を増すか、パルミチン酸メチルでは減少した。酸化防止剤として没食子酸プロピル (以下 PG) を加えると表-12 に示したように過酸化物の生成は著しく抑えられるが、カルボニルの生成と臭気の発生はわずかに抑制される程度である。PG によって過酸化物の生成が抑

表-11 酸素が存在する場合、しない場合の照射の際の水および乳化剤の影響 (2×10^6 rep, 室温)

	P O V (mmol/kg)	カルボニル化合物 (m mol/kg)		Flavor
		不飽和	飽 和	Score
酸素の存在する場合				
トウモロコシ油脂 脂肪酸メチルエステル, β-線	19 4	9 3	3 5	2 2
+5%水	29 4	12 7	8 4	2 2
+5%水+1%ガム ガンチ	25.4	13 8	10 0	2 0
トウモロコシ油脂 脂肪酸メチルエステル, γ-線	19 6	9 3	5 8	1 3
+5%水	13 2	8 6	4 3	1 3
+5%水+1%ガム ガンチ	18 2	9 4	3 4	1 0
リノール 酸 メ チ ル, β 線	6 9	3 1	3 6	1 3
+4% 水 + 0 16% テキストリン	23 2	2 2	1 9	1 6
リノール 酸 メ チ ル, γ 線	12 8	1 8	2 8	0 9
+4%水	14 9	3 0	0 1	1 1
+4% 水 + 0.16% テキストリン	6 9	0 9	2 4	1 4
パルミチン酸メチ ル, β 線	2 3	0 6	5 0	1 8
+4%水	0 8	0 2	2 2	1 2
+4% 水 + 0 16% テキストリン	0 1	0 3	2 3	0 8
パルミチン酸メチ ル, γ 線	2 2	0 3	4 9	0 7
+4%	0 8	0 2	1 7	1 2
+4% 水 + 0 16% テキストリン	0 3	0 3	2 1	1 5

酸素が存在しない場合

トウモロコシ油脂 脂肪酸メチルエステル, β 線	1 8	6 2	1 5	1 7
+5%水	6 0	6 1	4 3	1 2
+5%水+1%カム ガノチ	4 5	6 1	4 1	1 5
トウモロコシ油脂 脂肪酸メチルエステル, γ 線	13 3	6 3	3 9	0 8
+5%水	6 8	7 1	6 2	1 7
+5%水+1%カム ガノチ	12 4	8 5	7 3	1.0
リノール酸メチル, β 線	0 7	1 9	1 7	1 0
+4%水+0.16% テキストリン	11 7	1 4	2.1	1.6
リノール酸メチル, γ 線	0 7	1.2	2.6	1.7
+4%水+0.16% テキストリン	7.3	0 4	2.5	1.3

表-12 酸素存在下での照射の際の浸食子酸プロピルの影響 (γ 線 2×10^6 rep, 室温)

	P O V. (mmol/kg)	カルボニル化合物 (mmol/kg)		Flavor Score
		不飽和	飽和	
パルミチン酸メチル	2 2	0 3	4 9	0.7
+0.01% PG	0 1	0 2	1 9	0 3
+水+テキストリン	0 3	0 3	2 1	1.5
+水+テキストリン +0.09% PG	0 3	0 3	2 1	1 2
リノール酸メチル	12 8	1 8	2 8	0 9
+水+テキストリン	6 9	0 9	2 4	1 4
+0.01% PG	2 6	0 8	3.0	0.9
+水+テキストリン +0.09% PG	3 0	0 7	2.3	0.9
豚脂	10 1	3 0	9.8	2 1
	10.6	2 8	10 1	1 7
+0.01% PG	7 1	2 7	8 2	2 0
+0.01% PG	6 8	2 6	8 2	1 4

えられることは照射のときも遊離ラシカルによる自動酸化の連鎖反応が起こっていることを支持している。しかし照射のときは遊離ラシカルの濃度が高いから連鎖反応が短時間で終る。そのため PG の作用は普通の自動酸化ほど有効ではない。照射温度、照射後の保存温度の影響についても Hannan¹⁵⁾ らおよび Chipalt¹⁴⁾ らの研究がある。

オレイン酸メチルを -20°C の液状と -35°C の固状で、またリノール酸メチルを -45°C の液状と -55°C の

表-13 照射温度の影響 (β 線 2×10^6 rep 酸素気流中)

	照射温度 (℃)	P O V (mmol/kg)	カルボニル化合物 (m mol/kg)		Flavor Score
			不飽和	飽 和	
25℃ て 3 5 hr 後					
オレイン 酸メチル	-20	14 60			
	-35	12 90			
リノール 酸メチル	-45	42 90			
	-55	53 40			
-78℃ て 3 5 hr 後					
オレイン 酸メチル	-20	16 30			
	-35	16 10			
リノール 酸メチル	-45	19 00			
	-55	26.30			
-78℃ で 3 日後					
オレイン 酸メチル	28	4 6	1 8	3 7	1.4
	-20	4 3	1.6	4 6	0 7
	-78	5 3	2 8	5.0	0.6
リノール 酸メチル	28	18.5	5 4	5 1	1 7
	-20	15.8	5 2	4 9	1.6
	-20	18 0	4 7	4 9	1.7
	-78	14 1	3.8	4 6	—

固状で、 β 線 2×10^6 rep で酸素中で照射したのち 3 5 hr 常温 および -78°C で保存した結果は表-13 のとおりであって、リノール酸メチルは -55°C で固状で照射された方が温度が低いのに過酸化化合物が多くできている。照射後、温度を上昇させるとリノール酸メチルは過酸化化合物の生成量が増加する。オレイン酸メチルでは照射温度、照射後の保存温度を変えても過酸化化合物生成量には大差がない。リノール酸メチルの照射を行なったような -45°C 以下では遊離ラシカルが残っていて温度を上昇させると自動酸化が進むものと考えられる。 -78°C という低温で照射してのち種々の温度に保存した結果は表-14 のようであって、オレイン酸メチルでは -30°C に保持したものか過酸化化合物生成量少なく、 -20°C では急に多くなっている。トウモロコシ油では -20°C に保存したものが最も過酸化化合物生成量少なくなっている。

リノール酸メチルを室温で 2×10^6 rep の照射を行なったときは重合はほとんど起こらないが、 -55°C または -78°C で固状で照射すると重合が起こることは明らかに認められる。このようにしてしてきた重合物は 75°C てもゲル状であり、ベンゼン、四塩化炭素、クロロホルムにわずかに溶ける程度である。

オレイン酸セッケン、リノール酸セッケン、リノール酸メチルの尿素付加物も γ 線照射されると過酸化化合物と

表-14 -78℃で照射後の貯蔵温度の影響
(β線 2×10⁶ rep 酸素気流中)

試料	貯蔵温度		POV. (m mol/kg)	カルボニル化合物 (m mol/kg)		Flavor Score
	day	(°C)		不飽和	飽和	
オレイン酸メチル	6	-78	5.4	1.2	4.1	1.2
	3	-30	4.4	1.4	4.1	0.8
	4	-30	4.1	1.0	3.2	0.8
トウモロコシ油	6	-30	4.6	1.2	4.2	1.2
	6	-20	8.0	1.2	4.2	1.6
	6	-78	34.5	13.0	13.1	2.0
	6	-30	33.8	12.1	12.6	2.2
	6	-20	22.7	10.0	9.3	1.6
ハター脂	6	-10	32.0	12.0	12.4	1.8
	1	0	12.0	0.6	1.5	1.6
	2	0	10.0	0.3	0.8	1.9
	4	0	12.2	0.2	0.7	1.4
	1	-20	22.0	0.7	1.6	2.0
	2	-20	13.8	0.4	0.8	1.9
	4	-20	20.4	0.3	0.9	1.6
	6	-20	23.8	0.2	0.8	1.8
	1	-40	16.6	0.4	1.2	1.7
	2	-40	15.3	0.4	0.9	1.9
	4	-40	22.3	0.3	0.9	1.4

表-15 被照射セッケンおよび尿素付加物中の脂肪酸の分析 (α線, 室温)

試料	照射条件		POV (m mol/kg)	単位 %	重合体 %
	酸素の有無	照射量			
オレイン酸ナトリウム	vac	2	36.6	97.2	2.8
	"	6	35.1	96.4	3.6
	"	10	40.1	92.1	7.9
	O ₂	10	58.5	94.0	6.0
リノール酸ナトリウム	vac	2	26.0	96.0	4.0
	"	6	22.6	94.3	5.7
	"	10	22.6	93.2	6.8
	O ₂	10	208.0	78.8	21.2
リノール酸メチル リノール酸メチル 尿素付加物	vac	0	6.3	99.6	0.4
	O ₂	2	13.4	97.1	2.9
	"	6	11.1	96.1	3.9
	"	10	8.6	93.9	6.1

表-16 酸素存在下でリノール酸メチルに対してβ線照射を繰り返した場合の影響

照射条件		POV (m mol/kg)	カルボニル化合物 (m mol/kg)		Flavor Score
dose, rep	°C		不飽和	飽和	
2×10 ⁶ で1回	28	18.5	5.4	5.1	1.7
2×10 ⁶ で10回	28	68.0	14.4	13.2	0.9
2×10 ⁶ で1回	-78	23.0	3.7	6.8	1.0
2×10 ⁶ で10回	-78	32.3	6.2	5.2	2.2

重合物を生成する^{14),16)}。リノール酸セッケンを酸素中で 10⁷ rep 照射したものは表-15に示したように 21% の重合物と、きわめて多くの過酸化物を含んでいる。同じ量の照射を行なうときも短時間ずつ何回も照射し、そのたびにふりまぜを行なうと過酸化物の生成量およびカルボニル含有量も多くなる。

4 食品照射の影響

放射線で食品を照射すると容易に滅菌が行なわれる。そのとき食品は缶詰やビン詰のような丈夫な容器を必要とせず、ポリエチレンなどで包むだけで十分であり、生のままて貯蔵できることも大きな特徴である。しかし油脂を含む食品では悪臭を出すので実用の妨けとなっている。

前述のように照射によって油脂から過酸化物、カルボニル化合物、低級脂肪酸などを生成する。これらのものおよびこれらのものとタンパク質中のイオウ化合物が反応したものか悪臭の主成分と考えられている。

特に α-, α,β-, β- 不飽和アルテヒドとイオウ化合物が過酸化物の触媒作用によって縮合して照射による悪臭物の主成分となるとの有力な説がある。このため油脂の照射と悪臭発生の関係が多くの人によって研究されている。前述の表-10~16の実験もこの目的で行なわれたものであって、Flavor Score は7人の研究者によって採点された数字の平均値を示したものである。採点は不変化を0, わずかに悪臭のあるものを1, 悪臭の明瞭なものを2, 強い悪臭のものを3としている。表-10からわかるように不飽和脂肪酸エステルばかりでなく、飽和脂肪酸エステルも照射によって悪臭を生じる。真空中では悪臭の発生は少ないが、窒素気流中ても有臭物質がてきる。表-11のように水を共存させると悪臭の発生は増す。表-12のようにPGのような酸化防止剤を加えると悪臭の発生は少なくなる。表-14のように-78℃で照射し、これを-20℃~-78℃で貯蔵したものも悪臭は発生する。しかし貯蔵温度によって差があり、-30℃で貯蔵したものか最も悪臭の発生が少ない。

これらの実験を通じて過酸化物価と悪臭との間には直接関係はない。過酸化物は無臭であるが、その分解物は強い臭気を持っている。したがって酸化分解生成物が風味と香の重要な成分ではあるが、全く酸化を受けないときにも悪臭は現われるから、脂肪酸分子の-C-C-結合が放射線によって切断されたものも悪臭の一つの原因である。カルボニル化合物が悪臭の主成分と推定できるか、重合生成物中にもカルボニル価を示すものか含まれているからカルボ

ニル価と悪臭の強さとは比例しない。

Lang¹⁰⁾ らは綿実油、オリーブ油、トウモロコシ油を 3 MeV の陰極線によって照射し、生成したモノカルボニル化合物をシニトロフェニルヒドラゾンとしてアルミナクロマトグラフィーによって分離し、その 4~5 m μ の吸収をヘプタアルテヒト-シニトロヒドラゾンの吸収と比較して定量した。その結果は表-17 のようである。10⁶~10⁷ rep の間では 10⁶ rep 当りのカルボニル化合物生成量は変らないが 2.5 $\times$ 10⁷ rep となると単位照射量に対する生成量は減少する。この結果では低温の方がモノカルボニル化合物が多くできるようにみえるが、モノカルボニル化合物は室温で 0°C よりも反応しやすいた

表-17

被照射油	カルボニル化合物生成量 (m mol/10 ⁶ rep)	
	氷 冷	室 温
オ リ ー フ 油	0.21	0.19
トウモロコシ油	0.18	0.17
綿 実 油	0.21	0.19

めに取り出されたものが少ない結果が得られたものと推定される。

L. A. Witting¹⁷⁾ によると ground beef を γ 線照射したときの有臭成分の主なもの表

-18 のようである。

表-18 牛肉を γ 線照射したときの有臭成分

生成物	照射量	2 Mrad (m mol/kg)	10 Mrad (m mol/kg)
メルカプタン		0.03	0.13
硫化水素		0.01	0.08
ベンゼン可溶カルボニル		2.4	3.0
塩酸可溶カルボニル		64	172.0

また豚脂を ⁶⁰Co または廃棄核燃料 (fission product) で照射したものを水蒸気蒸留し、揮発生成成分の 2,4-フェニルヒドラゾンを作ってシリカゲルセライトのクロマトグラフィーとペーパークロマトグラフィーによって表-19 のようにモノカルボニル化合物の生成量を求めている。

5. 放射線による油脂の漂白

Long¹⁸⁾ は 1927 年陰極線によってアマニ油およびエゴマ油がほとんど無色に漂白されることを認めている。Greenfield¹⁹⁾ も中性子、 γ 線および陰極線によって油が漂白されることを認めている。ハターに β 線および γ 線を照射するとカロチンが破壊されて脱色され、バター脂が脱水素されることは Hannan²⁰⁾ および Chalmers²¹⁾ によって認められている。ここにはもっと新しい Lavigne²²⁾ の結果を紹介する。

照射は常温で 60 MeV の “Travelling wave” linear accelerator による陰極線および ⁶⁰Co による γ 線が主として用いられ、大量の実験には 2 MeV の陰極線が使わ

表-19 豚脂の γ 線照射によって得られたモノカルボニル化合物

	mol%
プロピオナール	0.9
ブタナール	5.4
ペンタナール	1.5
ヘキサナール	5.9
ノナナール	5.2
デカナール	4.7
R _f 0.85	2.0
アクロレイン	0.3
クロトナール	3.5
2,4-ウンデカシエナール	48.1

れた。

図-2 に示したようにヒマワリ油を照射したときの漂白度* の対数は照射量に比例する。このことは他の油についても同様である。

表-20 に示したようにクロロフィルを含んでいるために 668 m μ に吸収を持つ青い大豆

油も放射線によって漂白される。

ベニバナ油をガードナーで 7 から 1 ままで漂白するために約 12 M rep を必要としている。現在電子加速装置では kW あたり約 3 ドルが必要である。100% に放射線を利用すると不

活性ガス中でベニバナ油は 1 lb 当り 4.2 セントで漂白される。電子加速装置が改良されると将来は 1/3 以下のコストすなわち油 1 lb 当り 1 セント程度で漂白できるようになる見込みである。

空気中よりもヘリウム中の方がよく漂白されている。このことは紫外線による漂白とは逆であって反応機構が異なっていると考えねばならない。放射線による漂白では共役二重結合が水素添加されると推定される。このことはカロチンのヘキサン溶液を照射脱色したのちに共役二重結合がわずかしかなかったこと、およびその吸光係数が低くなっていることによって支持される。また前述のようにオレイン酸の照射によってステアリン酸ができることから水素添加が起ることは大いにありうることである。放射線によって共存するメチレン鎖の C-H 結合が切断されてできる水素原子が水素添加を起こすのである。酸素が存在するとこの水素原子を消費するので、脱色作用は少なくなる。表-20 で γ 線の方が陰極線よりも高エネルギーのようにになっているのは加速装置からの電子線 0.2% の dose rate であったからである。

牛脂脂肪酸の照射では比較的漂白が困難である。これは脱炭酸反応か脱水素反応に優先して起るため、水素

図-2 ヒマワリ油の γ 線照射による漂白

* 漂白度 = $\frac{\text{照射油の } 455 \text{ m}\mu \text{ の吸光度}}{\text{原油の } 455 \text{ m}\mu \text{ の吸光度}}$

表-20 漂白のために必要な照射

被 照 射 物 質	照 射 線	初期光学 濃度 ^(a)	波 長 m μ	各百分率漂白に要する 照射量 M rep		
				10%	63%	90%
ヒマワリ種子油 (空气中)	電 子	0.64	455	1.3	12.5	29.5
“ (ヘリウム気流中)	“	0.64	455	0.5	4.5	10.4
牛脂肪酸 (空气中)	“	0.08	455 ^(b)	2.2	—	—
“ (ヘリウム気流中)	“	9.6	310	5.2	—	—
アミニ油 (空气中) ^(c)	γ 線	0.20	455 ^(b)	5.0	—	—
大豆油 (空气中) ^(c)	“	0.97	455	0.3	3.2	7.8
ヒマワリ種子油 (空气中) ^(c)	“	11.5	446	0.4	3.6	8.4
ニンジン油 (空气中)	“	0.39	450	0.85	—	—
トウモロコシ油 (窒素気流中)	“	0.11	—	0.16	—	—
β -カロチン	電 子	ca 2.5	420	0.08	0.78	1.76
β -カロチン (ヘキサン中)	“	ca 8.6	420	0.06	0.58	1.30
β -カロチン	γ 線	8.62	452	0.015	0.12	0.28
β -カロチン (ヘキサン中)	“	1.72	452	0.013	0.10	0.27
リコピン (ヘキサン中)		13.8	503	0.006	0.07	0.16
(ステアリン酸メチル中)		0.75	500	0.17	—	—
(オレイン酸メチル中)		0.75	500	<0.01	0.06	0.15
(リノール酸メチル中)		0.75	500	<0.01	0.07	0.16

(a) 油濃度 100%, (b) ピークなし, (c) 封管中

表-21

		照射量 (100 メガワット時)				
		0	2	3	4	8
メチ ステ アル リン 酸	分 子 量	298	—	369	396	500
	ヨウ素価	0	—	9.4	11.0	20.5
	酸価	0	—	5.8	7.8	—
	モノマー(%)	100	—	65	61	37
	ダイマー(%)	—	—	21	21	23
	トリマー(%)	—	—	8	9	10
リノ ール 酸 メ チ ル	高重合物(%)	—	—	6	9	30
	分 子 量	294	347	—	374	—
	ヨウ素価	169	155	—	151	—
	共役ジエン	0.6	4.3	—	6.8	—
	共役トリエン	0	0.1	—	0.2	—
	モノマー(%)	100	83	—	60	—
エリ レン オ 酸 メ チ ル	ダイマー(%)	—	10	—	22	—
	トリマー(%)	—	5	—	10	—
	高重合物(%)	—	2	—	8	—
	分 子 量	294	346	—	403	—
	共役トリエン	100	89	—	75	—
	モノマー(%)	100	80	—	61	—
トリ リン ス テ ア	ダイマー(%)	—	11	—	22	—
	トリマー(%)	—	6	—	9	—
	高重合物(%)	—	3	—	8	—
	分 子 量	887	—	1034	1097	ゲル
	モノマー(%)	100	—	59	53	35
	ダイマー(%)	—	—	25	28	34
高重合物(%)	トリマー(%)	—	—	9	8	14
	高重合物(%)	—	—	7	11	17

源が少なく、水素添加による脱色も起こりにくいためと推定される。

表-22

スタン ド 油	粘度 25°C ポイズ	ヨウ素 価	ケン化 価	ヒドロ キシ 価	乾燥時 間 (hr)
照射アミニ油 A	5	157	7.0	14	1 $\frac{1}{2}$
“ B	24	155	5.7	17	4
熱重合アミニ油 I	8	120	8.8	4.5	6
“ II	20	119	10	—	6
照 射 大 豆 油	13.5	123	8.4	16	3
熱 重 合 大 豆 油	13	92	19	7	30 (粘 着性) 4 $\frac{1}{2}$
熱 重 合 ア ミ ニ 油	15	120	14	—	—
照 射 イ ワ シ 油	14	181	1.3	12.6	2
熱 重 合 イ ワ シ 油	14	120	5	2	6

6. 放射線によるスタン ド油の製造

前述したように放射線照射によって脂肪酸エステル類は遊離ラジカルを生成し、重合するのでスタン ド油を作ることができる。これに関しては最近の Rushman²²⁾の研究報告がある。

照射は原子炉で速中性子と γ 線によって行なっている。照射量はメガワット時で表わしている。100 メガワット時は空気に 10⁸ r に相当するイオン化を行ない、有機物に 200 cal/g のエネルギーを与える放射量である。

純脂肪酸エステル類に照射した結果は表-21 のようである。400 メガワット時の照射ではステアリン酸メチル、リノール酸メチルおよびエレオステアリン酸メチルは同様に 21~22% のダイマーを生成している。飽和酸

エステルでは照射によってヨウ素価が増加するが、リノール酸メチルでは減少する。ヨウ素価 85 のトリオレインに 400 メガワット時を照射すると 93 となった。

200~300 g のアマニ油、大豆油、イワシ油をアルミニウムフラスコ中で照射させ、粘度が 5~24 ポイズになるようにした。これを熱重合で作ったスタンド油と比較すると 表-22 のようである。

照射重合油は熱重合油に比較してヨウ素価は高く、酸価は低く、乾燥時間は短い。特に大豆油を照射重合したものはアマニ油の熱重合油に相当する性質を示した。色も照射したものがよいが、臭いがよくない。イワシ油の照射重合油はヨウ素価が高く、老化性が大いはずだが 50 hr の試験期間後にもキ裂や汚点の生成するような傾向は少しも見られなかった。

照射スタンド油の製造は操作が簡単であるから放射線源が安価に得られるならば工業的に利用しうる可能性がある。熱力学的に見ると照射スタンド油の製造は非常に効率が悪い。スチレンやビニルエステルのようなラジカル連鎖反応を起こさせることができれば、この効率は著しく引きあげられるはずである。

7. 硬化油製造に対する放射線の影響

Albright²³⁾ らは綿実油のニッケル触媒による水素添加を 900 c の ⁶⁰Co によって 26500 r/hr の放射線量を持つ反応容器内で行ってその影響を試験している。

放射線は油脂の硬化速度ならびに選択水素添加による結果を与えることは認められない。水素ガスは放射線の透過性がよいので水素が水素原子になることはない。グリセリドは放射線によって前述のようにカルボニル化合物などを生成し、これが硬化の触媒毒として作用する。

総 括

油脂や脂肪酸に放射線をあてると衝突された分子はその強いエネルギーによって主として脱炭酸、脱水素を受け、メチレン鎖の炭素-炭素結合もいくぶん切断される。これらの反応でできたアルキルラジカルは重合を起こし、酸素があれば酸化される。この酸化は自動酸化と同様、ラジカル連鎖反応であるから少量の放射線によって大量の酸化物が得られる。打出された水素原子は一部二重結合に付加し、特に色素を還元して漂白する。

油脂工業に放射線を利用するには、塗料油の脱色とスタンド油製造、吹き込み油の製造が最も有望である。

(注) 放射線物質の量を表す単位

- 1) curie=c=1000 mc=毎秒 3.7×10^{10} 個の壊変を行なう核種量=1g のラジウム
- 2) r=roentogen=乾燥空気 1 cc 中に 1 e.s.u. の電氣量運ぶ正または負のイオンを生成させる X 線または γ 線量。1 週間に 300 mr が人間の最大許容量
- 3) rep=roentogen-equivalent-physical
=生体組織内に吸収されたとき、組織 1g に

つき 93.1 erg のエネルギーを失う α 線または β 線量
=1 r の X 線または γ 線的作用に等しい

- 4) rad=生体組織に吸収されたとき、組織 1g につき 100 erg のエネルギーを失う α 線または β 線量
- 5) rem=roentogen equivalent man
=1 rad の放射線が吸収されたときに起こる生物学的効果と等しい効果を示すときの放射線量
- 6) rhm=roentogen per hour at one meter
=放射線源から 1 m の距離で 1 r/hr の線量が示される場合の放射線源の強さ

文 献

- 1) C.W. Sheppard, V.L. Burton, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1636 (1946)
- 2) R.E. Honig, *Science*, **104**, 27 (1946)
- 3) I.A. Breger, *J. Phys. Chem.*, **52**, 551 (1948)
- 4) R.E. Honig, C.W. Sheppard, *ibid.*, **50**, 119 (1946)
- 5) C.S. Schoepfle, C.H. Fellows, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1396 (1931)
- 6) A. Charlesby, *Proc. Roy. Soc.*, **A 222**, 60 (1954)
- 7) V.L. Burton, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 4117 (1949)
- 8) V.L. Burton, I.A. Breger, *Science*, **116**, 477 (1952)
- 9) Huo-Ping Pan, S.A. Goldblith, B.E. Proctor, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 1 (1958)
- 10) D.A. Lang, B.E. Proctor, *ibid.*, **33**, 238 (1956)
- 11) E.H. Farmer, D.A. Sutton, *J. Chem. Soc.*, **1943**, 119; N.A. Khan, *Can. J. Chem.*, **32**, 1149 (1954); M.S. Kharasch, P. Pauson, W. Nudenberg, *J. Org. Chem.*, **18**, 322 (1953); G. King, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2114; G.R. Lapin, L.C. Clark, *Anal. Chem.*, **23**, 541 (1951); C.E. Swift, F.G. Dollar, R.T. Oconner, *Oil & Soap*, **23**, 355 (1946)
- 12) L.R. Dugan, P.W. Landis, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **33**, 152 (1956)
- 13) H.T. Slover, L.R. Dugan, *ibid.*, **34**, 333 (1957)
- 14) J.R. Chipault, O.S. Privett, G.R. Mizuno, E. C. Nilkell, W.O. Lundberg, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1713 (1957)
- 15) R.S. Hannan, H.J. Shepherd, *Nature*, **170**, 1021 (1952); *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 326 (1953); *Britisch J. Radiol.*, **27**, 36 (1954)
- 16) Polister, Mead, *J. Agr. Food Chem.*, **2**, 199 (1954)
- 17) L.A. Witting, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 413 (1958)
- 18) J.S. Long, C.N. Moor, *Ind. Eng. Chem.*, **19**, 901 (1927)
- 19) J. Greenfield, *Am. Paint J.*, **41**, 84 (1956)
- 20) R.S. Hannan, J.W. Boog, *Nature*, **169**, 152 (1952)
- 21) T.A. Chalmers, T.W. Goodwin, R.A. Morton, *ibid.*, **155**, 513 (1945)
- 22) J.B. Lavegne, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 117 (1958)
- 23) L. Albright, L.J. Harrison, A. Sesonské, *ibid.*, **35**, 240 (1958)
- 24) D.F. Rushman, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **60**, 185 (1958)
- 25) L. Albright, L.T. Harrison, A. Sesonské, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 240 (1958)