報 文

水を溶存するサフラワー油に浸漬したブリキ板からの鉄, スズの溶出及び油の酸化劣化の検討

高 砂 子 昌 久・高 岡 京

武蔵工業大学 (東京都世田谷区玉堤 1-28-1)

Dissolution of Iron and Tin from Tinplate in the Safflower Oil
Containing Water and Oxidative Deterioration of the Oil

Masahisa TAKASAGO and Kyo TAKAOKA

Department of Chemistry, Musashi Institute of Technology
(1-28-1, Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo)

A tinplate was submerged in the safflower oil containing water (20~1520 ppm) with stirring under oxygen, air or nitrogen atmosphere, and the amount of dissolved metals from the tinplate was determined and the autoxidation of the oil was investigated. The amount of tin dissolved was measured by means of neutron activation analysis. The amount of the metal dissolved in the oil increased in proportion to the amount of the water at 20 and 50°C. Under the same temperature and the water content, the amount of metals dissolved was the greatest under nitrogen and decreased under air, and under oxygen.

The autoxidation rate of the oil was influenced by the equivalent number of hydroperoxy or peroxy groups [Eq(HPO or PO)] and the number of moles of the dissolved water [M(H₂O)]. That is to say, in such case that Eq(HPO or PO) was more than M(H₂O), the autoxidation rate was increased by catalysis of the dissolved metal ions. On the condition that Eq(HPO or PO) was nearly equal to M(H₂O), the autoxidation rate decreased owing to the formation of the hydrogen bonds among them. In the case that M(H₂O) was in excess, the autoxidation rate became smallest on account of the hydrogen bonds and the formation of the hydrates of the dissolved metals.

1 結 言

油脂を長期間保存するときしばしば金属製の容器を使用する。そのため、この保存容器からの金属の溶出が起こり油の酸化劣化を促進する原因の一つになっている。従って、油中への金属の溶出過程を明らかにすることが油の保存上大きな意味をもつものと考えられる。著者らは先に油脂中に溶解している水が油の酸化を促進することを明らかにしてきた¹⁾。油脂中に金属が溶解するのも油中の溶存水が原因でないかと考えられる²⁾。

本実験ではサフラワー油をブリキ缶に保存したときを想定して含水油にブリキ板を入れ油の溶存水とスズ及び鉄の溶出量及び油の酸化劣化との関係を検討した。

2 実験及び結果

2.1 試料

2.1.1 ブリキ板

市販の 18 l 容ブリキ缶を 1.3 cm×4.1 cm の長方形に切り、その切り口を市販のエポキシ系接着剤で封じて切り口からの鉄の溶出を防いだ。見かけ表面積 3.64 cm² のものである。これを減圧下 (5 mmHg), 70~80°C で約 10 h 乾燥させて使用した。

2.1.2 サフラワー油の精製及び低含水油の調製

市販のサフラワー油を流下回転薄膜式分子蒸留装置¹⁾を用いて前報¹⁾と同様の方法で精製した。この精製した油 (水分量 20 ppm, 水分計 AQ-1 型, 平沼産業製で測定) を 2.1.1 で用意したブリキ板 (3 枚) を入れた封管用受器に 8 g とり、これに乾燥酸素を 760 mmHg になるように導入して封管した。同様の方法で乾燥酸素の代わりに乾燥空気 (760 mmHg) 及び乾燥窒素 (760 mmHg) を導入した試料を調製してそれぞれスズ及び鉄の溶出実験また酸化反応用試料油とした。これらの蒸留油の性状及

Table-1 Characterization of safflower oil.

S V	I V*	POV	Fatty acid composition of safflower oil by GLC (wt/wt%)				
			C ₁₆	C ₁₈	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}
193.2	139.2	0.4	8.7	2.9	15.4	69.4	3.6

* Wijs method

Conditions of GLC

Apparatus : GC-6 A (Shimadzu)

Column : 1.5 m × 3 mm glass column, DEGS+H₃PO₄, (5+1) Chromosorb-W 60/80 mesh

Column temp. : 210°C Injector temp. : 260°C

Detector temp. : 260°C Carrier gas : N₂ 80 ml/minび脂肪酸組成を **Table-1** に示した。**2.1.3 含水量の異なった油の調製**

前報¹⁾と同様の方法で水分量 270, 850 及び 1520 ppm の各種含水油を調製した。これら含水油をそれぞれ 8 g と 2.1.1 で用意したブリキ板をそれぞれ封管用受器に入れてこれらを液体窒素で凍結しながら 10⁻⁴ mmHg とした後、乾燥酸素を 760 mmHg になるように導入した。つづいてこれを封管して油の酸化反応及び種々の含水油に対するスズ、鉄の溶出実験の試料とした。同様の方法で乾燥空気及び窒素を 760 mmHg になるように封入した試料をおのおの調製して同様の実験を試みた。

2.2 含水サフラワー油とブリキ板との反応条件

2.1.2 及び 2.1.3 で得たブリキ板入り含水サフラワー油 (水分量 20, 270, 850 及び 1520 ppm) にそれぞれ酸素を封入 (760 mmHg) した試料を 5°C で 110 h 加熱振とう (0.5 c/s) した。その後、これらを開管してブリキ板をとり出した後油の POV の測定、油中へ溶出したスズ及び鉄の分析試料とした。酸素の代わりに空気及び窒素を封入した試料についても上記と同様の条件で反応させて油の POV の測定、油中へ溶出したスズ及び鉄の分析試料とした。また、20 及び 50°C でも上記と同様の方法で酸化反応及びスズ、鉄の溶出実験を試みた。

2.3 放射化法によるスズの定量分析

2.2 で得られた含水油に溶出したスズの定量は武蔵工業大学原子力研究所 TR1 GA-II 型を用いて放射化分析で行った。すなわち、2 ml 容ポリエチレン製容器に試料油 1 g を入れて 7 min 照射した。その後、1~2 min 内に別に用意した 2 ml 容ポリエチレン容器に照射した試料油を移しとり生成核 ¹²⁵Sn の γ 線スペクトル (332 eV) を Ge(Li) 検出器及び 8000 チャンネル波高分析器で分析した。放射化分析に使用したスズの標準試料は粒状スズ (純度 99.999%) 0.1020 g を特級フッ化水素酸及び精密分析用硝酸に溶かし全体を 100 ml にして、これより 10 μ l をとり、これに水 1 ml を入れて用いた。放射化法によるスズの算出方法はつぎの通りである。例えば水分量 1520 ppm のサフラワー油とブリキ板の混合物を窒素中、50°C で 110 h 加熱振とうした油へのスズ

Table-2 Analysis of γ -ray spectra of ¹²⁵Sn.

Products nucleus	Energy (keV)	Area (At) (counts)	Intensity (cps)	Sn Standard (cps/ μ g)	Analysis results (ppm)
¹²⁵ Sn	332.0	1153.7	4.633	2.656	4.30

Cooling time : 197 s

Time spent in analyzing : 402 s

Disintegration (λ) : 1.203 × 10⁻³/s

の溶解量を求めるとつぎのようである。試料油から生成核 ¹²⁵Sn の γ 線スペクトル (332 keV) が得られた。この解析結果を **Table-2** に示した。

これらの結果を $A_T = A_0 e^{-\lambda T}$ (1) に代入して時間零における放射能強度 A_0 を求めた。ただし、 A_T は半減期 (T) における放射能強度を示し、 λ は壊変定数である。 λ は ¹²⁵Sn の半減期 576 s を用いて計算し 1.203 × 10⁻³/s を得た。式 (1) の T の代わりに 197 s (照射後分析を開始するまでに要した時間) を A_T の代わりに 1153.7 (**Table-2** に示したように γ 線スペクトルの面積をカウント数で表したものを) を代入して A_0 を求めた。これをさらに分析に要した時間 402 s で割って秒当たりのカウント数 4.633 cps を求めて **Table-2** に示した。同様の方法によってスズの標準試料についてスズの μ g 当たりの cps を求めると 2.656 cps/ μ g Sn となる。これと上記で求めた試料油の cps と比較すると試料油中のスズの存在量は 4.30 ppm となる。なお、分析に用いた試料量は 0.40590 g である。**2.2** で得られた含水油に溶出したスズの定量はすべて上記と同様の方法で求め、それらの ¹²⁵Sn の γ 線の解析結果を **Table-2** に示した。なお、スズの標準試料を使って繰り返し実験を行っ

Table-3 Dissolved amount of tin and iron from tin-plate in the presence of various amount of dissolved water under nitrogen, air, and oxygen atmospheres.

H ₂ O (ppm)	Coexisted gas (760 mmHg)	Heating temperature			
		20°C		50°C	
		Sn (ppm)	Fe (ppm)	Sn (ppm)	Fe (ppm)
20	O ₂	non	non	non	non
270		0.02	non	0.05	0.12
850		0.04	non	0.18	0.30
1520		0.07	non	0.20	0.41
20	Air	non	non	non	non
270		0.02	non	0.05	0.16
850		0.04	non	0.15	0.30
1520		0.14	non	0.37	0.45
20	N ₂	non	non	0.06	0.05
270		0.11	non	0.50	—
850		0.25	0.11	2.46	0.45
1520		0.51	0.28	4.30	0.95

At 5°C, iron and tin ions were not detected.

た時のスズ 1 μg 当たりの cps の標準偏差は 0.05 であった。Table-3 に示したスズの分析値はすべてこの精度内に入っていた。スズイオンの価数は溶出量が微量のため確認できなかった。

2.4 鉄の定量分析

2.2 で得られた含水サフラワー油に溶出した鉄の分析は吸光度法、JIS B 8224 の TPTZ (2,4,6-トリピリジル-S-トリアジン) 法 (測定波長 595 μm) で行った。鉄の分析結果 (3 回の測定の平均値, 標準偏差 0.04) を Table-3 に示した。

2.5 POV の測定

2.2 で酸化反応させた含水油の POV の測定は International Chemical Union の方法によるもので Lea 法の改良法³⁾で行った。酸素中及び空气中, 50°C の反応の結果を Fig.-1・A 及び B, 同様に 20 及び 5°C の結果を Fig.-4・A, B 及び Fig.-6・A, B に示した。

Fig.-1 Effect of dissolved water on POV of safflower oil in the presence of tinplate.

3 考 察

3.1 各雰囲気中における含水サフラワー油に対するスズの溶出

3.1.1 窒素中におけるスズの溶出

窒素中, 50°C において水分量が 20~1520 ppm に増加するとスズの溶出量が 0.06~4.30 ppm (Table-3) となり, これら両者間にほぼ比例関係が認められた。これより水 1 ppm 当たりのスズの溶出量を求めると, 約 2.8×10^{-3} ppm であった。20°C では水分量 20 ppm の油にはスズは検出されなかったが, 水分量を 270~1520 ppm に増加させるとスズが 0.11~0.51 ppm となり (Table-3), この場合もほぼ比例関係が認められた。同様に水 1 ppm 当たりのスズの溶出量を求めると約 3.4×10^{-4} ppm となり, これは 50°C のときと比較して約 13% であった。5°C では各含水油ともスズは検出され

なかった。

ブリキ板の表面には数十 A の $X \text{CrO}_3 \cdot Y \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot Z \text{H}_2\text{O}$ の被膜が存在しその一部分が破れていると言われている⁴⁾。これら境界面に油中の溶存水が吸着された場合上記被膜がカソード, スズがアノードとなり次のごとくスズが溶出すると言われている⁵⁾。

窒素中において上記と同様の反応機構でスズが溶出するものと考えられる。

3.1.2 空気中におけるスズの溶出

空気中, 50°C においては含水油 (水分量 20~1520 ppm) に対するスズの溶出量を測定した。20 ppm の含水油からはスズは検出されなかったが, 270~1520 ppm の含水油からはスズは 0.05~0.37 ppm (Table-3) 検出され, これら両者間にほぼ比例関係が認められた。水 1 ppm 当たりのスズの溶出量は約 2.3×10^{-4} ppm であった。20°C では水分量 20 ppm の油からスズは検出されなかったが, 270~1520 ppm に増加させるとスズは 0.02~0.14 ppm (Table-3) となり, この場合もほぼ比例関係が認められた。水 1 ppm 当たりのスズの溶出量は約 9.3×10^{-5} ppm であり, 50°C のそれと比較すると 40% であった。なお, 5°C ではいずれの含水油からもスズは検出されなかった。

反応系に酸素が存在するとき, 3.1.1 で述べた反応と同時に次のような反応が起こると言われている⁵⁾。

すなわち, 溶存酸素がスズイオンと反応して表面に不溶性 (25°C における溶解度積 $5 \times 10^{-26} \text{ M}^2$) の酸化被膜を形成するためスズの溶出量が少なくなると考えられる。

3.1.3 酸素中におけるスズの溶出

酸素中, 50°C において 20 ppm の含水油からはスズは検出されなかったが, 水分量を 850 ppm まで増加させると, スズもほぼ比例的に増加 (この間の水 1 ppm 当たりのスズの溶出量は 2.0×10^{-4} ppm) した。しかし, 水分量 1520 ppm にさらに増加するとその溶出割合が減少した。20°C でも上記含水油に対してスズは 0.0~0.07 ppm (Table-3) 溶出し, 両者間にほぼ比例関係 (水 1 ppm 当たりのスズの溶出量は約 4.7×10^{-5} ppm) が認められた。これは 50°C のそれと比較すると 40% であった。5°C ではいずれの含水油にもスズは検出されなかった。酸素中では表面に不溶性の酸化被膜の形成が

空気中よりさらに多くなるため、スズの溶出量が減少するものと考えられる。

上記各雰囲気中におけるスズの溶出量を比較した。5°C ではいずれの大気中とも各含水油にはスズが検出されなかった。20°C における窒素中の溶出量を基準にすると空気中では約 28%, 酸素中では約 14% (いずれも溶存水 1 ppm 当たりのスズの溶出量で比較) となり、反応系中の酸素圧が高くなるに従ってスズの溶出量は減少した。同様に 50°C において空気中では約 8%, 酸素中では約 7% であり、上記と同じ傾向を示した。各雰囲気中における 20 と 50°C のスズの溶出量を比較した。20°C の溶存水 1 ppm 当たりのスズの溶出量を基準にすると 50°C において酸素中では約 4.3 倍、空気中では約 2.5 倍となり、また、窒素中では約 8.2 倍となり、いずれも温度の影響が大きくでている。

3.2 各雰囲気中における含水サフラワー油に対するブリキ板からの鉄の溶出

3.2.1 窒素中における鉄の溶出

窒素中、50°C では水分量 20~1520 ppm の各含水油に鉄が 0.05~0.95 ppm (Table-3) 溶出した。これら両者間にほぼ比例関係が認められた。水 1 ppm 当たりの鉄の溶出量は約 6.0×10^{-4} ppm であった。20°C では 20 及び 270 ppm の含水油中から鉄は検出されなかったが、それ以上の含水油 (850 及び 1520 ppm) からは鉄は検出された。5°C ではいずれの含水油においても鉄は検出されなかった。

ブリキの表面はスズでおおわれているが、所々にピンホールがあり、その穴を通して鉄の雰囲気と接していると言われている⁷⁾。鉄の溶出は鉄がアノード、スズがカソードとなり次のごとく反応して鉄が溶出する⁷⁾。

反応 (8) における Sn^{2+} は 3.1.1 で述べた反応 (2) で溶出したイオンの一部が再び反応 (8) で Sn として析出してくると考えられる。窒素中では上記と同様の反応機構で鉄が溶出してくると考えられる。

3.2.2 空気中における鉄の溶出

空気中、50°C では水分量 20~1520 ppm の各含水油に鉄は 0.00~0.45 ppm (Table-3) 溶出し、これら両者間にほぼ比例関係が認められた。水 1 ppm 当たりの鉄の溶出量は約 3.6×10^{-4} ppm であった。5°C 及び 20°C ではいずれの含水油においても鉄は検出されなかった。

ブリキ板から鉄が溶出する場合はスズ層のピンホールを通して行われると考えられる。100 cm² 当たりのピンホールの数の対数はスズめっきの厚みの対数が小さくなるに従ってほぼ直線的に増加すると言われている⁷⁾。本実験に使用したブリキ板のスズ層の厚さが約 0.7 μm (電

解膜厚計で測定) であったが、この膜厚よりブリキ板のピンホールは約 1000 個/cm² 存在することになる。このピンホールに溶存水が吸着し電池を形成することにより鉄が溶出してくるものと思われる。反応系に酸素が存在するとき 3.1.1 で述べた反応と同時にカソード及びアノードではピンホールを通して次のような反応が起こると言われている⁹⁾。

この場合、溶存酸素が鉄イオンと反応して水に難溶 (18°C における水に対する溶解度積は $4.8 \times 10^{-16} \text{ M}^{9)}$) である水酸化鉄 (II) を生成する。これがピンホールをふさぎ鉄の溶出を減少させているのではないかと考えられる。

3.2.3 酸素中における鉄の溶出

酸素中、50°C では水分量 20~1520 ppm の各含水油に鉄は 0.00~0.41 ppm (Table-3) 溶出した。この場合、水分量 (20~850 ppm 間) と鉄の溶出量 (0.00~0.30 ppm) との間に比例関係 (水 1 ppm 当たりの鉄の溶出量 3.61×10^{-4} ppm) が見られたが、水分量が 1520 ppm と多くなるに従って鉄の溶出割合が減少する傾向が見られた。5°C 及び 20°C ではいずれの含水油においても鉄は検出されなかった。この場合も空気中と同様に水酸化鉄 (II) が生成し、これがピンホールをふさぎ鉄の溶出量を減少させていると推察される。また、水酸化鉄 (II) は溶存酸素及び溶存水の作用で次式のように水酸化鉄 (III) も生成すると考えられる⁹⁾。

水酸化鉄 (III) は水に極めて難溶 (18°C における溶解度積 $1.1 \times 10^{-36} \text{ g/l}^{9)}$) である。したがって、この水酸化鉄 (III) がピンホールをふさぎ鉄の溶出量がさらに減少するものと考えられる。

各雰囲気中、含水サフラワー油に対する鉄の溶出量を比較した。5°C ではいずれの雰囲気においても鉄は検出されなかった。20°C では、窒素中で鉄は微量溶出するが、酸素及び空気中では溶出しなかった。50°C では鉄の溶出量が窒素中が他の雰囲気中よりも多かった。これは油中の酸素により、水に不溶の水酸化鉄が生成し、これがピンホールをふさぐため鉄イオンの溶出量が減少すると考えられる。酸素雰囲気中がもっとも溶出しにくいのはこの水酸化鉄の生成が多くなるためと考えられる。

3.3 スズ及び鉄が溶出した含水サフラワー油の酸化劣化

サフラワー油が酸化劣化するとき油中の溶存水が酸化を促進することを前報で述べた¹⁾。一方、油中に存在する金属イオンが油の劣化を促進すると言われているが、本報では油をブリキ缶に保存したときを想定して実験を

行った。その結果、前節に述べたように油中の溶存水が増加するに従ってブリキよりスズ及び鉄の溶出量が増加し、同時に油の POV も前報で報告した溶存水の促進作用¹⁾の数倍も大きくなった。その結果を Fig.-1 に示した。

油中に溶出した金属イオン溶存水を通して移動すると言われている。本実験においても生成したヒドロペルオキシル基またはペルオキシル基が溶出した金属イオンによって分解し酸化反応が促進されたと考えられる。それゆえ、これら溶出金属の酸化触媒作用について検討を行った。

3.3.1 空気雰囲気下溶出した金属イオンによる酸化劣化

油を酸化させる原因には溶存酸素、溶存水、溶出金属イオン及びブリキ板がある。この内、溶存酸素及び溶存水の酸化作用については同一反応条件で行い、その結果はすでに報告した¹⁾。それゆえ、本実験における劣化の程度 (POV) から溶存酸素及び溶存水の影響 (既報文中の POV) を除くことにより、溶存水の共存下における溶出イオン及びブリキ板の酸化触媒作用を知ることができるのではないかと推測される。例えば、50°C で水分量 1520 ppm の油を 110 h 加熱振とうしたときの POV は 36.2 (Fig.-1-B) であった。また、同一反応条件で溶存水による油の酸化促進作用を検討した結果 POV 7.9 (Fig.-1-B') を示した。それゆえ、上記 POV 36.2 より溶存水による POV 7.9 を差し引いた値 28.3 が溶出金属及びブリキ板の影響によるものと推察される。一方、水分量 20 ppm のとき反応後の油 (POV 3.7) から金属イオンが検出されなかったため、これはブリキ板

及び溶存水の影響 (POV 0.6) によるものと考えられる。従って POV 3.7 より POV 0.6 を差し引いた値 3.1 がブリキ板の影響による POV であるとするれば、POV 28.3 (溶出金属イオン及びブリキ板による影響) から POV 3.1 を差し引いた値 25.2 が溶出した金属イオンの影響によるものではないかと推察される。同様に、270 及び 850 ppm の含水油についても溶出した金属イオンによって酸化劣化した油の POV を求めた。このようにして求めた POV と金属 (Sn 及び Fe) イオン量との関係を Fig.-2-A に示した。

これによると金属イオンの溶出量が 0.21 ppm が増えると POV が 17.3 となり金属イオンが酸化を促進していると考えられる (第 1 領域)。しかし、金属イオンが 0.45 ppm に増加しても POV 17.0 を示し、この濃度領域ではほとんど変化しなかった (第 2 領域)。さらに、金属イオンが 0.83 ppm に増加すると再び酸化が促進され、POV が 25.2 となった (第 3 領域)。

金属イオンによる酸化促進作用はイオンが油中間に溶存している水を介して移動しヒドロペルオキシル基またはペルオキシル基を分解していくためと考えられている。それゆえ、油中の溶存水量も油の酸化劣化に大きく関与すると考えられる。著者らは先に報告したように酸化劣化油中の溶存水は劣化により生じたヒドロペルオキシル基またはペルオキシル基と水素結合をつくって安定化することを報告した¹⁾。それゆえ、水を介して移動する金属イオンの酸化触媒能と生じたヒドロペルオキシル基またはペルオキシル基の安定化させる水とについて検討を行った。金属イオンは金属板よりイオンとして溶出する際当然水和イオンとなって溶出される。上記で述べ

Fig.-2 Effect of metal ions dissolved in safflower oil on autooxidation at 50°C in air and oxygen.

Fig.-3 Relation between ratio of equivalent number of hydroperoxyl or peroxy group to dissolved water and dissolved water in safflower oil at 50°C.

た第 1 領域においては水分量が少ないため水と水素結合を作りえないヒドロペルオキシル基またはペルオキシル基も多いと考えられる (Fig.-3)。

これに対して水和イオンが触媒として作用し、次式のように分解して反応を促進すると考えられる。

しかし、第 2 領域ではヒドロペルオキシル基またはペルオキシル基の当量数と溶存水のモル数は 1.2 : 1.0 ~ 0.4 : 1.0 の範囲にあり (Fig.-3)、お互いに水素結合をつくって安定化して式 (1), (2)

Fig. 4 Effect of metal ion and dissolved water in safflower oil on autoxidation at 20°C.

Fig. 5 Relation between ratio of equivalent number of hydroperoxy or peroxy group to dissolved water and dissolved water in safflower oil at 20°C.

Fig. 6 Relation between dissolved water and POV of safflower oil in the presence of tinplate at 50°C.

の反応が起こりにくくなるのではないかと推定される。第3領域では、ヒドロペルオキシル基またはペルオキシル基の当量数と溶存水のモル数の比が 0.3 : 1.0 であり (Fig. 3), 水はるかに多くなる。前報¹⁾で報告したように金属イオンが共存しない場合、このような過剰な水 (自由水) が存在すると酸化反応が促進されることを報告した。この場合も過剰の水により金属イオンの移動がより自由になると共に溶存酸素量も増加するため、このような結果を示したと考えられる。

20°C においても上記と同様の条件で酸化反応を行った。その結果、金属イオンが検出されなかった含水油 (水分量 20 ppm) は酸化劣化の程度が小さかった (POV 0.4 Fig. 4-A)。しかし、0.02 ppm のイオンが溶出し

た含水油 (水分量 270 ppm) の POV は 4.0 となり (Fig. 4-A), 前者の POV の約 10 倍となった (第1領域)。溶出イオン量 0.02 ~ 0.14 ppm 間では溶出イオン量と POV 間にはほぼ直線性となり (Fig. 4-A), 溶出イオン量 1 ppm 当たり POV の変化量は約 13 であった (第2領域)。

第1領域において酸化によって生じたヒドロペルオキシル基またはペルオキシル基の当量数と油中の溶存水のモル数の比は 0.4 : 1.0 ~ 0.3 : 1.0 の範囲であった (Fig. 5-A)。また、第2領域においては上記比が 0.3 : 1.0 ~ 0.1 : 1.0 の範囲であった (Fig. 5-A)。

空气中、50°C で反応させた場合の第2領域において生成したヒ

ドロペルオキシル基またはペルオキシル基の当量数と溶存水のモル数の比は 0.3 : 1.0 であり (Fig. 3-A), ほぼ、この第1領域と類似している。従って、上記に述べたように、自由水が存在するため金属イオンの移動が自由になり、溶存酸素量も増加するため溶存イオン量の変化に対する酸化劣化の程度は非常に大きくなったと思われる。しかし、溶存水量が 4~14 倍の第2領域では第1領域に比し溶出イオン量に対する POV の変化量は小さくなっている。これは溶存水が多くなると溶出イオンによって分解生成したペルオキシラジカルが過剰な水によって水和され、その活性を低下させるためではないかと考えられる。

通常、油を保存する場合 20°C 前後が多い。上記の結果から考えられるようにイオンが溶出し始めると急速に油の劣化が促進される。

同様に 5°C で酸化反応させた場合、いずれの含水油からも金属イオンは検出されなかった。溶存水量と POV の関係を見るとほぼ直線的になっているが (Fig. 6-A), その劣化程度は小さかった。これは各含水油から金属イオンが検出されなかったため酸化が抑えられたためと考えられる。従って、5°C に油を保存する場合は 50°C 及び 20°C に述べたように溶存水の除去に多くの注意を払う必要がないと考えられる。

3.3.2 酸素雰囲気下、溶出した金属イオンによる酸化劣化

3.3.1 の空気雰囲気下でも述べたように、50°C の酸化反応において、油に溶出した金属イオンの酸化触媒能と油の劣化程度を示す POV との関係調べて Fig. 2-B に示した。これによると金属イオンの溶出量が 0.17

ppm に増えると POV が 43.0 となり、金属イオンが酸化を促進している (第 1 領域)。また、金属イオン量が 0.48 ppm に増加すると POV が 58.1 となり、この間の POV の変化量は 17.1 であり、第 1 領域の変化量よりも小さかった (第 2 領域)。さらにイオン量が 0.61 ppm に増加すると POV が 128.1 となった。この間の POV の変化量は 70.0 でありもっとも大きかった (第 3 領域)。この場合も空気中の反応と同様に水を介して移動した金属がヒドロペルオキシル基またはペルオキシ基を分解していくと考えられる。第 1 領域においてヒドロペルオキシル基またはペルオキシ基の当量数と溶存水のモル数の比は 2.9 : 1.0 (Fig.-5-B) であり、溶存水がヒドロペルオキシル基またはペルオキシ基と完全に水素結合すると仮定するとヒドロペルオキシル基またはペルオキシ基の約 65% が水素結合をされないで残る。従って、3・3・1 で述べたように水和イオンが触媒として作用し、式 (1)、(2) のように未水和のヒドロペルオキシル基またはペルオキシ基を優先的に分解するのではないかと考えられる。また、第 2 領域では同様の方法で検討すると水和したヒドロペルオキシル基またはペルオキシ基が約 85% となり比較的安定化すると考えられる。第 3 領域ではヒドロペルオキシル基またはペルオキシ基の当量数と溶存水の比が 1.6 : 1.0 (Fig.-5-B) であり、再び未水和のヒドロペルオキシル基またはペルオキシ基が約 37% に増加した。その結果、式 (1)、(2) の反応がおりやすく劣化が促進したと考えられる。

空気中の酸化劣化と比較すると、酸素中では同一条件において油の劣化の度合いは 2.6~6.4 倍であった。この原因は酸素中では溶存酸素量が増加するため反応が促進されることはもちろんであるが、油の劣化がはげしいために溶存水のモル数よりも酸化劣化で生じたヒドロペルオキシル基またはペルオキシ基の当量数の方が常により多くなり、溶存水との水素結合によって安定化しえないヒドロペルオキシル基またはペルオキシ基が存在するため水和イオンによって分解が促進され劣化がはげしくなるためと考えられる。

20°C で酸化反応させた場合、50°C の反応に比べて油の酸化劣化の程度が小さい (Fig.-4-B)。その原因は金属イオンの溶出量が約 1/9 に低下し (Table-3)、また、生成したヒドロペルオキシル基またはペルオキシ基の当量数と溶存水のモル数との比が 0.8 : 1.0~0.1 : 1.0 となり (Fig.-5-B)、溶存水が常に多い。その結果、溶出イオンは移動しやすく酸化を促進するが、その反面生成したヒドロペルオキシル基またはペルオキシ基のほとんどが溶存水と水素結合を形成して安定化すると考えられる。さらに、分解によって生じたペルオキシラジカルが過剰の水によって水和し安定化するため油の酸化劣

化が抑えられると考えられる。

同様に、5°C で酸化反応させた場合は空気中の 5°C における酸化反応の場合とおなじように各含水油から金属イオンが検出されなかった。そのため、油の酸化劣化の程度は小さかった (POV 0.4~2.3; Fig.-6-B)。

4 結 論

含水サフラワー油 (溶存水量 20~1520 ppm の範囲) にブリキ片を入れて各雰囲気 (窒素、空気、酸素) 下で振とうして油に対するスズ及び鉄の溶出実験を試みた。同時にこれら含水油に溶出した金属、溶存水、雰囲気及び温度が油の劣化にどのように影響を与えるかを検討した。

1) 各雰囲気下におけるスズ及び鉄の溶出についてつぎのことがわかった。①5°C では各雰囲気中とも各含水油にスズ及び鉄は検出されなかった。②20°C 及び 50°C ではスズイオンは各雰囲気中とも溶存水が増加するに従ってほぼ比例的に増加した。溶存水 1 ppm 当たりのスズの溶出率を求めると両温度とも窒素中がもっとも多く、ついで空気中で、酸素中がもっとも少なかった。鉄イオンは 20°C では窒素中にわずかに検出されたが、空気、酸素中では検出されなかった。50°C では、上記と同様に両者間に比例関係が認められた。また、この場合も溶出率は窒素中がもっとも多く酸素中がもっとも少なかった。

2) 空気及び酸素中における油の酸化劣化については次のことがわかった。①空気中、20°C の酸化反応では金属イオンが検出されなかった油 (水分量 20 ppm) の POV (0.9) がもっとも少なかったが、金属イオンが 0.02 ppm 検出された油 (水分量 270 ppm) の POV (6.6) は約 7.3 倍 (6.6/0.9) 大きかった。50°C でも同様の現象を示した。酸素中でも金属イオンが油中に溶出すると急速に劣化し始めた。それゆえ、油を金属容器に保存する場合、溶存水を 20 ppm にすると長期間保存が可能と考える。②溶存水量が 850 及び 1520 ppm に増加すると溶出した金属イオンも増加するが、これらイオンの酸化触媒作用は生成したヒドロペルオキシル基 (HPO) またはペルオキシ基 (PO) の当量数と溶存水のモル数の比によって異なった。HPO または PO の当量数が溶存水のモル数より多い場合 (酸素中、50°C の酸化反応) 酸化劣化が促進された。HPO または PO の当量数が溶存水のモル数とほぼ等しいか、または溶存水の方が多い場合 (空気中、50°C 及び 20°C の酸化反応) 酸化が抑えられた。③5°C においてはいずれの雰囲気下でも、また、4 種の含水油のいずれにおいても金属イオンの溶出が見られなかったため、油の酸化が抑えられた。したがって、5°C 以下の温度ではサフラワー油を長期間保存することが可能と考えられる。

終わりに放射化分析について御助言をいただいた 武蔵工業大学原子力研究所助教授平井昭司博士に深謝致します。

本報文は昭和 54 年 10 月日本化学会第 40 回秋季年会で一部講演した。

(昭和 56 年 6 月 10 日受理)

文 献

- 1) 高砂子昌久, 高岡 京, 外山修之, 油化学 **29**, 3, 162 (1980)
- 2) 高砂子昌久, 高岡 京, 油化学, **30**, 9, 558 (1981)
- 3) International Chemical Union, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **26**, 152 (1949) Supplement II.
- 4) 前田重義, 色材 **53**, 7, 397~406 (1980); 同, 金属表面技術 **31**, 8, 402 (1980)
- 5) 大谷南海男 “金属の塑性和腐食反応” 産業図書 (1974) p. 73
- 6) 無機化学ハンドブック編集委員会編 “無機化学ハンドブック”, 技報堂 (1965) p. 242
- 7) 金属表面技術協会編 “金属表面技術便覧” 日刊工業新聞社 (1976) p. 525
- 8) 日本学術振興会編 “金属防蝕技術便覧” 新版日刊工業新聞社 (1973) p. 67
- 9) 電気化学会編 “電気化学便覧” 新版丸善 (1979) p. 93

書 評

界 面 活 性 剤 の 科 学

——人体および環境への作用と安全性——

米国石鹸洗剤工業会 (S.D.A.) 報告書

編集 Arthur D. Little 社

監訳 黒岩幸雄 (昭和大薬学部)

フレグランスジャーナル臨時増刊 No. 3

B 5 判 240 ページ

フレグランスジャーナル社発行

特価 5,500 円 円300 円

わが国では合成洗剤の人への安全性が問題視され、しばしばマスコミに取り上げられてきた。これに対してまとまった出版物がなく、一般の研究者にとっては文献の収集など大変不便を感じてきた。

この総説は現在市販され汎用されている重要な界面活性剤及び将来広範に使用される可能性のある界面活性剤に関して、種々の方向から検討している。汎用されている市販界面活性剤として (1) 直鎖アルキルベンゼンスルホネート (LAS), (2) アルキルサルフェート (AS), (3) アルコールエトキシレート (AE), (4) アルコールエトキシサルフェート (AES), の 4 種を、さらに現在市販されているが比較的使用ひん度の少ないものとして (5) アルキルフェノールエトキシレート (APE), (6) アルファオレフィンスルホネート (AOS), (7) 第二級アルカンスルホネート (SAS) が取り上げられている。

これらの界面活性剤に関してそれぞれ (1) 環境中の分布、濃度レベルとその運命, (2) 生分解およびその処理方法, (3) 界面活性剤およびそれらの生分解産成物の環境に及ぼす影響、とくに水せい (棲) 生物毒性、高等動物に対する影響, (4) 人への安全性に関する動物実験による急性、亜急性、慢性毒性、発がん性、変異原性、催奇形成、吸収及び代謝、また人に対しての皮膚刺激性、感作性さらに疫学としての偶発的誤飲についてなど、広い範囲にわたり文献を網羅している。

全章を通じて化学的分析法をはじめ、生分解、水せい生物毒性、人への安全性などが述べられているので、今後新しい界面活性剤の開発に応用できる可能性が多い。

全体を通じてこれらの物質が人の健康あるいは環境のどちらにも悪い影響を残さないという見解を支持するデータが数多く見られる。惜しむらくは人への影響の分野で手部湿疹、角層への影響など臨床的文献が収録されていない。しかし界面活性剤の開発にあたっては一読すべきものと思われる。

本書は米国石鹸洗剤工業会とその関連会社から提供された未発表データと、1980 年までに発表された文献を集めて資料としている。

渡辺 靖 (中央鉄道病院皮膚科)