報 文

サフラワー油-鉄板系における溶存水と溶出鉄 の相関関係

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)

The Relation between Dissolved Water and Iron from the Iron Plate in Safflower Oil

Masahisa TAKASAGO and Kyo TAKAOKA

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

The dissolution of iron from the iron utensil to the vegetable oil has been studied on using the iron plate and safflower oil with the dissolved water at 180°C. At this experiment, water was added dropwise to the safflower oil contained the iron plate at 180°C, and the relation between the amount of dissolved water and dissolved iron in the oil was investigated.

The amount of dissolved water in the oil was 580~1168 ppm for 1~3 h at these conditions. The ratio of physically and chemically adsorbed water on the iron plate was 9.4~10.7% of the dissolved water in the oil. On the other hand, the ratio of iron and its oxides on the surface of the plate was 15:85 by measurement with ESCA. The ratio of the iron oxide derivative on the plate surface decreased from 81% to 34% under the same experimental conditions with 1~3 h heating. At the same time, the dissolved amount of iron from the plate in the oil increased from 0.12 ppm to 1.23 ppm for 1~3 h.

From these results, the dissolution process of iron from the iron plate in the oil was found to be that the iron oxides on the surface of the plate dissolved in the adsorbed water on the plate and then diffused into the oil.

1 結 言

油脂を使用して調理した時に調理の材料より水が油中に溶けこみ、これが調理容器より金属の溶出及び油の酸化を促進する原因となることが考えられる。

油脂の加熱時に調理容器から油への金属の溶出については油中の遊離脂肪酸が原因としているが¹⁾、いずれも油中の溶存水についての報告は見当たらない。

著者らは先にサフラワー油中への金属の溶出と油中の溶存水との関係を 20~50°C の範囲内で検討してきたが^{2),3)}、いずれも溶存水量が増加するにつれて金属の溶出量が増えることを見いだした。加熱時においても油中の溶存水が金属の溶出の原因になるのではないかと考え、本実験では鉄製容器中でのサフラワー油を用いた調理を想定し、油に鉄板を入れて水を滴下しながら 180°C に加熱し油への鉄の溶出と油中の溶存水との関係を検討した。また、加熱した後の鉄板の表面状態を ESCA を用いて分析し鉄の溶出量との関係も検討した。

2 実 験

2.1 試料

2.1.1 サフラワー油

市販のサフラワー油をそのまま使用した。油の性状を **Table-1** に示した。油中の水分量はカールフィッシャー式自動水分計 AQ-1 (平沼産業製) で測定し 226 ppm を得た。

2.1.2 鉄板

1) 鉄板の前処理

市販の鉄板 (厚さ 0.1 mm) を 10 mm×15 mm の直方形に切り、これをエーテルで洗浄後 0.1 mmHg の減圧下で 80°C に加熱乾燥して用いた。

2) 鉄板の表面分析

ESCA で鉄の表面を分析した。装置は JESCA-4 (日本電子製) を用い、48~60 eV の範囲で測定した。結果を **Fig.-1** に示した。

2.2 加熱サフラワー油中への水分の溶解実験

Table-1 Characterization of safflower oil.

SV	IV*	POV	H ₂ O (ppm)	Fatty acid composition of safflower oil by GLC (wt%)				
				C ₁₆	C ₁₈	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}
194.5	142.9	0.8	226	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

Detector temp.: 260°C

Injector temp.: 260°C

Carrier gas: N₂, 80 ml/min. **Fig.-1** ESCA spectra of Fe_{2p} of iron and iron oxides on the surface of the iron plate.

サフラワー油 20 g 及びガラスウール 1 g (油の突沸を防ぐため) を内径 26 mm, 深さ 200 mm の試験管に入れて 180°C に加熱した。室温より 180°C に昇温するのに 16 min かかったが, この間の溶存水量の減少はほとんどみられなかった。この加熱油に 2 min ごとに 0.035 g の水を滴下 (これが全部油に溶けると 1750 ppm になる) しながらか 1~3 h 加熱した。その後, 1 h ごとに油 5 g をとり出して溶存水量及び酸価の分析試料とした。

また, サフラワー油 (20 g), 上記鉄板 12 枚及びガラスウール (1 g) を入れた場合についても上記と同様の条件で水を滴下しながら加熱した。その後, 1 h ごとに油 5 g 及び鉄板 3 枚をとり出して, 溶存水量, 酸価, 鉄の溶出量及び鉄板の表面状態の分析試料とした。なお, 溶存水量は 2・1・1 に示した水分計を使用した。溶存水量, 酸価の測定結果を **Table-2** に示した。

油中からとり出した鉄板は測定する前に室温で別々に

Table-2 The relation among dissolved water, dissolved iron and AV of the oil in safflower oil contained the iron plate at 180°C.

Heating time (h)	States of reaction				
	Oil-H ₂ O ¹⁾		Oil-H ₂ O-Fe ²⁾		
	H ₂ O (ppm)	AV	H ₂ O (ppm)	AV	Fe (ppm)
0	226	0.60	230	0.60	0.48
1	518	0.89	580	1.49	0.60
2	827	1.06	935	2.21	1.10
3	1012	1.27	1168	2.53	1.71

1) Oil-Dissolved water

2) Oil-Dissolved water-Iron plate

用意した 20 ml のエーテル中でかくはんしながらおのおの 3 min 洗浄した。その後, 室温で 10⁻⁶ mmHg の減圧下で約 60 min 乾燥した後, 2・1・2 と同じ方法で表面分析を行った。その結果を **Fig.-2** に示した。

Fig.-2 ESCA spectra of Fe_{2p} of iron and iron oxides on the surface of the iron plate in safflower oil contained water at 180°C for 1~3 h.

2・3 実験中に生じたカルボン酸へ溶解した水の定量

サフラワー油中には加水分解で生成したカルボン酸が含まれるが, このカルボン酸が水を溶解する。それゆえ, 溶存水量を定量するための検量線をうる目的でつぎの実験を行った。

サフラワー油の代わりに流動パラフィン(和光純薬製: 215~220°C/1 mmHg で蒸留精製したもの)を用いて, これにウンデカン酸(東京化成製: 141~2°C/0.7 mmHg で蒸留精製したもの, 純度 99% 以上)を 0.99% (AV に換算して 2.77), 2.58% (7.23), 4.03% (11.30) 添加したもの及び比較試料として流動パラフィンのみをおのおの 20 g ずつ調製し, 2・2 と同様の条件で水を滴下しながら 1~3 h 加熱した。その後, 1 h ごとに各試料を 5 g ずつ採取して溶存水量を測定した。AV と溶存水量との関係を **Fig.-3** に示した。これを検量線としてカルボン酸に溶解した水分量を定量した。

2・4 サフラワー油中の鉄の溶出量の測定

2・2 で得られたサフラワー油中の鉄の溶出量は原子吸

Fig.-3 The relation between acid values and dissolved water in the paraffinic oil contained undecanoic acid at 180°C for 1~3 h.

光光度計 (日立製 170-50 A) で分析した。すなわち、試料約 2 g を正確に測りとり、これを湿式灰化法で灰化し、これに塩酸及び過塩素酸をおのおの 1 ml を加えて熱板上で白煙が発生するまで加熱した。放冷後、水を加えて 50 ml 定容として、この溶液を原子吸光光度法 (測定波長 248.3 μ m) で分析した。測定は 3 回行い、その平均値を分析値とした。その標準偏差値は 0.14 であった。これらの結果を **Table-2** に示した。

3 結果及び考察

3.1 加熱サフラワー油の溶存水について (油-水系)

3.1.1 溶存水量の経時変化

5°C に約 6 か月保存したサフラワー油 (溶存水量 226 ppm, POV 0.8, この油を以下基準油とする) を 180°C に加熱し、これに水を 2 min ごとに 0.035 g 滴下したとき、加熱時間 0~2 h の間は溶存水量がほぼ直線的に増加 (単位時間当たりの水の溶解量は 8.30×10^{-2} ppm/s) しているが、3 h ではその増加率は低下した (**Fig.-4** の **B** 線)。

1 h 加熱後の水分量は基準油の 2.3 倍、2 h 後は 3.7 倍及び 3 h 後は 4.5 倍であった。

3.1.2 加水分解で生じたカルボン酸に溶存する水分量

この油-水系で加水分解されて生じたカルボン酸が溶存水量にどのように影響を与えたかを検討した。AV と加熱時間との関係を **Fig.-5** の **A** 線に示した。

これによると、1~3 h では AV がほぼ直線的に増加 (単位時間当たりの AV の増加率は 6.20×10^{-5} AV/s) した。これらの生成したカルボン酸が水を溶解させる原因になると考えられるので、**2.3** の方法で得たカルボン酸に溶解する水分量の検量線 (**Fig.-3**) を用いて、油-

A : Safflower oil
A' : Safflower oil contained the iron plate
B : Fatty acid hydrolyzed by dissolved water, plus A
C : Fatty acid hydrolyzed by catalyzing action of the iron, plus B
D : Adsorbed water on the surface of the iron plate, plus C

Fig.-4 The distribution amounts of the dissolved water among the fatty acid, the iron plate and the oil in safflower oil at 180°C for 1~3 h.

Fig.-5 The relation between acid value and heating time of safflower oil, and that contained the iron plate at 180°C

水系で生じたカルボン酸に溶存する水分量を計算した。加熱前の油の AV は 0.60 であるから、これに対する溶存水量は 0.4 ppm であり、同様に 1 h 加熱した油では 15 ppm, 2 h では 26 ppm, 3 h では 38 ppm で

あった。**Fig.-4** の **B** 線に示した溶存水量は油-水系の全溶存水量であるので、上記で計算した試料及び加水分解で生じたカルボン酸による溶存水量を差し引くとサフラワー油のみの溶存水量が算出できる。**Fig.-4** の **A** 線にそれを示した。

Fig.-4 の **A**, **B** 線より、この系のサフラワー油と生じたカルボン酸に対する溶存水量の割合が計算できる。これらの割合と加熱時間との関係を **Fig.-6** の **A** 及び **A'** 線に示した。これによると、溶存水量によって加水分解したカルボン酸に溶解した水分量は 1.2~1.6% であった。

- A : Safflower oil
- B : Safflower oil contained the iron plate
- A' : Fatty acid hydrolyzed by dissolved water in safflower oil
- B' : Fatty acid hydrolyzed by dissolved water in safflower oil contained the iron plate
- B'' : Fatty acid hydrolyzed by catalyzing action of the iron in safflower oil contained the iron plate
- B''' : Adsorbed water on the surface of the iron plate

Fig.-6 The relation between distribution ratios of dissolved water and heating time to the fatty acid, the iron plate and the oil in safflower oil at 180°C for 1~3h.

3.1.3 加水分解されなかった油とそれに溶解した水のモル比について

溶存水によって油が加水分解されるので、油の AV を用いて加水分解で生じたカルボン酸の当量数を計算し、その 1/3 当量が油の 1 分子に相当するとして（油の平均分子量を 874.3 とした。ただし、**Table-1** に示した油の脂肪酸組成より算出）、加水分解された油の量を計算し、それより、油-水系の加水分解されなかった油のモル数とその油にとけた溶存水量との関係を **Fig.-7** に示した。これによると、1~3h 加熱した場合、これらの油のモル数が $2.285 \sim 2.280 \times 10^{-2}$ mol に変化し、その油にとけた水分量は 503~974 ppm にほぼ直線的に増加している。

Fig.-7 The relation between the number of moles of safflower oil and the amount of the dissolved water.

3.2 鉄板が共存した加熱サフラワー油の溶存水量について（油-鉄-水系）

3.2.1 溶存水量の経時変化

基準油に鉄板を入れた試料（水分量 230 ppm）を油-水系のときと同様の条件で加熱した場合、溶存水量は油-水系の場合と異なり、その経時変化は直線性を示さなかった。しかし、油-水系の溶存水量と各加熱時間ごとに比較すると、約 1.1~1.2 倍増加した（**Fig.-4** の **D** 線）。加熱時間 0h の油の水分量を基準にすると、1h 加熱した油の溶存水量は約 2.6 倍、2h では 4.1 倍、3h では 5.1 倍であった。

3.2.2 加水分解で生じたカルボン酸に溶存する水分量について

油-鉄-水系で加水分解で生じたカルボン酸と溶存水量との関係を検討した。AV と加熱時間との関係を **Fig.-5** の **B** 線に示した。これによると、1~2h 加熱すると、AV が直線的に増加した。単位時間当たりの AV の増加率は 2.24×10^{-4} AV/s であり、これは油-水系のそれと比べ約 3.6 倍大きかった。しかし、3h 加熱した場合、AV は 1.93 で 2h 以前の増加率より低下した。この系の各油の AV はこのように油-水系のそれより大きい、これは共存する鉄板が油の加水分解の触媒として働いたためと考えられる。これら生成したカルボン酸に溶解した水分量は油-水系で述べたと同様の方法で求めた。これによると、1h 加熱した油では 15 ppm、2h では 39 ppm 及び 3h では 54 ppm である。これらの溶存水量は溶存水及び鉄板の触媒作用で加水分解して生成したカルボン酸に溶解したものであると考えられる。それゆえ、油-鉄-水系に存在するカルボン酸の溶存水量から油-水系に存在するカルボン酸の溶存水量を差し引

くことによって鉄が加水分解したカルボン酸の溶存水量が算出できると考えられる。その結果、この系の鉄触媒によって生じたカルボン酸にとけた水分量は 1 h 後 9 ppm, 2 h 後 26 ppm, 3 h 後 38 ppm となった。これらを油-水系のカルボン酸に溶解した水分量と比較すると約 1.5 倍 (1 h 加熱の場合)~2.4 倍 (3 h 加熱の場合) であった。

2・2・3 加水分解されなかった油に 溶存する 水分量について

3・2・2 で述べたように鉄によって加水分解がさらに進むため油の量が油-水系に比べて少なくなるので、油-水系の場合と同様の方法で補正を行った。

たとえば、1 h 加熱後の油において、加水分解しない油のモル数は 2.277×10^{-2} mol である。加熱時間 2 及び 3 h についても同様の方法で算出し、それぞれ 2.269×10^{-2} 及び 2.265×10^{-2} mol を得た。これらの油の溶存水量を計算するため、油-水系の加水分解しない油の 1 mol 当たりの溶存水量を基準 (Fig.-7) にして (加熱時間 1, 2 及び 3 h について)、上記の油-鉄-水系の加水分解しない油の溶存水量を算出し Fig.-3 の A' 線に示した。これによると、1 h 加熱した場合は 501 ppm, 2 h では 796 ppm 及び 3 h では 967 ppm であった。

3・2・4 溶存水量と鉄板との関係について

油-鉄-水系の溶存水量は加水分解されない油、加水分解で生じたカルボン酸 (溶存水及び鉄によるもの) 及び試料油に含まれるカルボン酸以外に鉄板の周辺に集まった水も存在すると考えられる。それゆえ、油-鉄-水系の溶存水量-加熱時間曲線 (Fig.-4 の D 線) より上記の影響を差し引くと Fig.-4 の C 線をうる。4 の D 曲線と 4 の C 曲線の差による溶存水量が鉄板の影響によるものと考えられる。これらより、加熱時間 0 h では 4 ppm, 1 h では 55 ppm, 2 h では 87 ppm 及び 3 h では 125 ppm であった。

3・2・5 油-鉄-水系における溶存水量の分布について

油-鉄-水系において、油中に溶解した水分量の内、油自体へ溶解した水分量、溶存水及び鉄によって加水分解したカルボン酸に溶解したと考えられる水分量及び鉄板自体が呼びこんだ水分量の各割合を求めた (Fig.-6 の B, B' 及び B'')。これによると、油だけに溶解した水分量は 1~3 h 加熱した場合は 86.3~82.8% であった。溶存水の存在によって生成したカルボン酸に溶解した水分量は 1.0% (加熱時間 1 h)~1.4% (3 h)、鉄の存在によって生成したカルボン酸に溶解した水分量は 1.6% (1 h)~3.3% (3 h)、鉄周辺に集まった水分量は 9.4% (1 h)~10.7% (3 h) であった。

3・3 鉄の溶出過程における鉄板の 表面の 組成変化について

油-鉄-水系で使用した鉄板の表面状態を ESCA を用

いて測定した。この鉄板を 2・2 の条件で 1, 2, 3 h 加熱し、それぞれ試料をサンプリングし鉄の表面を ESCA で分析 (Fig.-2) して基準の鉄板と比較しその変化を検討した。基準の鉄板の ESCA スペクトルを Fig.-1 に示した。これによると結合エネルギー 52 eV に Fe_{3p} , 56 eV にその酸化物のピークが見られた。これら酸化物には Fe_2O_3 (結合エネルギー 55.7 eV)⁴⁾, Fe_3O_4 (56.0 eV)⁴⁾ 及び含水酸化鉄 FeOOH (56.0 eV)⁴⁾ 等が含まれていると考えられる。また、金属鉄のピークは 52 eV にでている⁴⁾。

以上の結果からこれらのピーク面積を比較すると鉄と酸化物の割合は 15 : 85 となり、表面層から約 40 Å (ESCA の標準測定の深さ) の範囲では酸化層がみられた。

これと同様の方法で加熱油中からサンプリングした鉄板についても ESCA で分析した (Fig.-2)。これらから鉄板の表面の酸化物と金属鉄面のピーク面積 (半値幅法) の割合を算出した。これによると、加熱前の鉄板表面の酸化物のしめる割合は 84.9% であるのに対し、油中で水を滴下しながら 1 h 加熱した鉄板のそれは 81.2%, 同様に 2 h では 51.6%, 3 h では 33.9% となった。鉄が水に溶解する場合、通常鉄が酸化物を経て溶解すると言われているが、油中の溶存水に鉄が溶解する場合についても同様のことが考えられる。ESCA で求めた各試料の酸化物のパーセントと原子吸光で求めた油中に溶出した鉄の量との経時変化を Fig.-8 に示した。

Fig.-8 The relation among the percentage of iron oxides on the surface of the iron plate and the amounts of the dissolved iron from that plate in the safflower oil, and heating time at 180°C by the methods of ESCA and atomic absorption spectrometry.

これによると、鉄の溶出量が 1 h 加熱では 0.12 ppm であるのに対して、2 h では 0.62 ppm (1 h のときの約 5.2 倍), 3 h では 1.23 ppm (10.3 倍) となるが、

同時に、ESCA で分析した鉄表面の酸化物の割合がほぼ同じ傾向を示した。このことから、原子吸光で求めた鉄の溶出量と ESCA で求めた酸化物に相関性があることがわかった。

それゆえ、油の中に鉄が溶解する場合、鉄板表面の酸化物が油中の溶存水に溶解していくものと考えられる。油中に金属が溶出する原因は油中の溶存水であることを先に報告したが^{2),3)}、本報では主に鉄の酸化物層の周辺に集まった水によって鉄表面の酸化物が溶出され油中に拡散されていくと考えられる。

4 ま と め

- 1) サフラワー油を 180℃ に加熱し、水を 0.018 g/min の割合で滴下しながら 1, 2, 3 h 加熱した(油-水系)。溶存水量は 518, 827 及び 1012 ppm であった。
- 2) 鉄板を入れたサフラワー油を 1) と同じ条件で水を滴下しながら加熱した(油-鉄-水系)。溶存水量は 580, 935 及び 1168 ppm であった。
- 3) 油-水系における溶存水の分布は油中に 97.1~96.2% (1~3 h)、試料中に含まれるカルボン酸及び加水分解で生じたカルボン酸には 2.9~3.8% (1~3 h) であった。
- 4) 油-鉄-水系における溶存水の分布は油中に 86.3~82.8% (1~3 h)、試料中に含まれるカルボン酸及び加水分解で生じたカルボン酸には 4.2~6.6% (1~3 h)、鉄板周辺に集まったと考えられる溶存水は 9.4~10.7% (1~3 h) であった。
- 5) 油-鉄-水系における鉄板の表面は ESCA の分析によると鉄の酸化物層が 81.2~33.9% (1~3 h) に減少した。それによって油中の鉄の溶出量が 0.12~1.23 ppm (1~3 h) に増加した。
- 6) 以上の結果より、サフラワー油に鉄板を入れて 180℃ に加熱し、水を加えたとき、溶存水の 9.4~10.7% は鉄板の周辺に集まる。鉄板表面をおおっている酸化物層(85%)から周辺に集まっている水を通して鉄が油中へ溶出することがわかった。

(昭和 57 年 12 月 15 日受理)

文 献

- 1) 梶本五郎, 吉田弘美, 油化学, **20**, 811 (1971)
- 2) 高砂子昌久, 高岡 京, 油化学, **30**, 558 (1981)
- 3) 高砂子昌久, 高岡 京, 油化学, **31**, 167 (1982)
- 4) N.S. McIntyre, D.G. Zetruk, *Anal. Chem.*, **49**, 1521 (1977); C.S. Fadley, D.A. Shirley, *Phys. and Chem.*, **74 A**, 543 (1970); 橋本功二, 浅見勝彦, 防食技術, **26**, 375 (1977)