報 文

フーリエ変換近赤外スペクトル法を用いたサフラワー油溶存水（クラスター水，非対称的水素結合水，自由水）に対する酸化鉄（III），酸化アルミニウムの選択吸着性の検討

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）

The Investigation of the Selective Adsorption of Fe_2O_3 and Al_2O_3 for the Dissolved Water (Structural Water, Unsymmetrically Hydrogen Bonded Water and Free Water) in Safflower Oil by FT-Near Infrared Spectrometry

Masahisa TAKASAGO and Kyo TAKAOKA

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

The adsorption of water onto Fe_2O_3 and Al_2O_3 was investigated after mixing Fe_2O_3 powder and Al_2O_3 powder in the safflower oil with the water. The amount of adsorbed water was directly proportional to that of the Fe_2O_3 and increased exponentially with the amount of Al_2O_3 in the oil. The selective adsorption of structural water, unsymmetrically hydrogen bonded water and free water onto Fe_2O_3 and Al_2O_3 in this oil was measured by Near Infrared Spectrometry. Unsymmetrically hydrogen bonded water was adsorbed preferentially onto Fe_2O_3 and structural water with difficulty. Structural water easily adsorbed onto Al_2O_3 but free water did so with difficulty.

The adsorption of structural, unsymmetrically hydrogen bonded and free water onto Fe_2O_3 was more selective than that onto Al_2O_3 .

1 緒 言

サフラワー油を室温で放置したとき，700～1000 ppmの水が溶解する。溶存水が増加すると油の自動酸化反応を促進したり^{1),2)}，油中へ金属を溶出させたり^{3),4)}，溶存酸素の脱離をおこせたり⁵⁾する傾向をもっている。また，加熱時においては鉄表面の酸化物質の溶出が溶存水と関連があることも ESCA の測定で確認を行った⁶⁾。これらのことから，油の保存時，調理時において溶存水が金属を溶出するものと考えられる。

また一方，サフラワー油中の溶存水には近赤外線吸収スペクトル法（以下 NIR スペクトル法と略す）で測定した結果，クラスター水，非対称的水素結合水，自由水の3つの状態が存在することがわかった⁷⁾。それゆえ，金属を溶出させる溶存水のうち，クラスター水，非対称的水素結合水及び自由水のいずれかが優先的に働くのではないかと考えられるので本実験ではこの油中に酸化鉄（III）及び酸化アルミニウムを入れたとき，金属酸化物

に対してこれら状態の溶存水が選択的吸着をおこすかどうかを NIR スペクトル法で検討した。

2 実験及び結果

2.1 試料の調製

2.1.1 含水サフラワー油

サフラワー油（市販品）を流下回転薄膜式分子蒸留装置で3回水及び低沸点物を除去（ 10^{-1} mmHg，200～205℃）後，290～295℃は上げて蒸留精製した。このものの溶存水量は20 ppm（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）であり，その油の性状を Table-1 に示した。

この蒸留精製した油に水を入れて振とう後，室温に12 h 放置して上層部分を分け溶存水量 1410 ppm の試料を調製した。

2.1.2 酸化鉄（III）及び酸化アルミニウム

酸化鉄（III）の粉体（メルク社製特級試薬 325 mesh を通過したもの，表面積 3.23 m²/g BET 法で測定）を

Table-1 Characterization of safflower oil.

SV	IV*	POV	Fatty acid composition of safflower oil by GLC (wt%)				
			C ₁₆	C ₁₈	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}
193.7	139.2	0.4	8.7	2.9	15.4	69.4	3.6

* Wijs method

Conditions of GLC

Apparatus: GC-6A (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.

蒸発皿にとりガスバーナーを用いて直火で 5 min 加熱乾燥した。その時の水分量はデュボン社製 903 型水分計を用い、300°C、20 min の条件で脱離してくる水分を測定して 101.7 ppm を得た。

酸化アルミニウムの粉体 (α -Al₂O₃, 和光純薬製) を上記と同一処理を行って水分量を測定し 8.4 ppm を得た。これらのものを試料として用いた。

2.1.3 含水サフラワー油に対する酸化鉄 (Ⅲ) 及び酸化アルミニウムの添加試験

2.1.1 で調製した含水サフラワー油に 2.1.2 で用いた酸化鉄 (Ⅲ) を添加し、その割合を 5, 10, 15, 20, 25 及び 30 wt% に調製して測定試料とした。同様に酸化アルミニウムを添加し、その割合を 5, 10, 20, 30, 40, 50 及び 60 wt% に調製して測定試料とした。

2.2 NIR スペクトル法による溶存水の測定

フーリエ変換型赤外分光光度計 (日本電子製 JIR-40 X) に近赤外線装置 (日本電子製 NIR-10) (以下これを FT-NIR と略す) を付けて用いた。測定波長範囲は 5040~5360 cm⁻¹ である。試料セルは光路長 10 mm, 幅 20 mm, 高さ 30 mm のガラス製にコックを付けて密封できるように作製して用い、25°C で測定した。積算回数は 800 回、分解能は 4 で行った。含水サフラワー油と酸化鉄 (Ⅲ) の混合はすべて上記セル中で行った。両者を混合した後、いずれも 10 min 振とうし、20 min 遠心分離 (3000 rpm) して、酸化鉄 (Ⅲ) が赤外光路にあたらないように沈降させて測定した。30 wt% 以上添加すると酸化鉄 (Ⅲ) の沈降層が赤外光路に一部露出するので酸化鉄 (Ⅲ) の添加量は 30 wt% にとどめた。

同様の方法で、含水サフラワー油に酸化アルミニウムを添加した場合についても振とう、遠心分離を行って油中の溶存水の NIR スペクトルを測定した。60 wt% 以上添加した場合は沈降酸化アルミニウム層が一部光路に露出するので酸化アルミニウムの添加量は 60 wt% にとどめた。

含水サフラワー油中に酸化鉄 (Ⅲ) を入れた時の油中の溶存水のスペクトルを Fig.-1 に、酸化アルミニウムを入れた時の油中の溶存水のスペクトルを Fig.-2 に示

Fig.-1 Effect of the amount of Fe₂O₃ on the NIR spectra of the dissolved water in safflower oil.

Fig.-2 Effect of the amount of Al₂O₃ on the NIR spectra of the dissolved water in safflower oil.

した。

2.3 溶存水の NIR スペクトルの解析

2.3.1 溶存水の絶対量とスペクトルの関係

サフラワー油中の溶存水のスペクトル強度と絶対水分量との関係は前報⁷⁾において報告した検量線 (Fig.-3-A) を用いて行った。サフラワー油に酸化鉄 (Ⅲ) を添加したときのスペクトル (Fig.-1), 酸化アルミニウムを添加したときのスペクトル (Fig.-2) のスペクトル強度を上記の検量線を用いて絶対水分量に換算した。未添加試料油中の溶存水量と酸化鉄 (Ⅲ) を添加したときの各溶存水量との差をとって酸化鉄 (Ⅲ) の添加量との関係を Fig.-4-A に示した。同様に、酸化アルミニウムを添加したときの油中の溶存水の減少量と酸化アルミニウムの添加量との関係を Fig.-4-B に示した。

2.3.2 溶存水中の 3 状態 (クラスター水, 非対称的水素結合水, 自由水) の分離

得られたスペクトル曲線の波形分離はガウスまたはローレンツ曲線を用いたコンピューター解析では発散することが多く、この場合、吸収位置が明りょうであればそれを中心とした波形分離がもっとも精度が良いといわれている。

有機化合物媒体中の溶存水は大別すると、クラスター水、水素結合水、自由水に分けられるが、Bonner ら⁸⁾ 及び妹尾ら⁹⁾ の標準最大吸収振動数、すなわち、クラスター水 5255 cm^{-1} 、非対称的水素結合水 5153 cm^{-1} 、自由水 5280 cm^{-1} を吸収極大として対称的に波形分離を行って3成分のスペクトル強度を得⁷⁾、Fig.-3 の B, C, D の検量線を用いて絶対量に換算した。酸化鉄(III)を添加した場合の溶存水の3状態の変化と添加量との関係を Fig.-5 の A, B, C に示した。未添加油の3状態の溶存量と酸化鉄(III)を添加したときの溶存量と

Fig.-3 Relationship between bands areas of the NIR spectra and the dissolved water (30~1780 ppm) in safflower oil.

Fig.-5 Relationship among the decreasing amount of structural water (A), unsymmetrically hydrogen bonded water (B) and free water (C), and the amount of Fe_2O_3 in safflower oil.

の差をそれぞれ求めて、添加量との関係を Fig.-6 の A, B, C に示した。

同様に、酸化アルミニウムを添加した場合の溶存水の状態の変化と添加量との関係を Fig.-7 の A, B, C に示した。また、未添加油の状態の溶存量と添加したときの溶存量との差と、添加量との関係を Fig.-8 の A, B, C に示した。

3 考 察

3.1 サフラワー油中の全溶存量と酸化鉄(III)、酸化アルミニウムの添加量との関係

酸化鉄(III)を添加する前の全溶存量と添加後の溶存量の差を求めて、酸化鉄(III)の添加量との関係を Fig.-4-A₁ に示した。溶存水の減少量は酸化鉄(III)の添加量が多くなるに従って増加した。酸化鉄(III)の添加量と溶存水の減少量はほぼ直線性が成りたった。酸化鉄(III) 1% 当たりの溶存水の減少量は 12 ppm であった。添加前の全溶存量を 100 としたとき、酸化鉄(III)

5~30 wt% を添加して減少した溶存量は約 4.5~26.1 % に相当する (Fig.-4-A₂)。

酸化アルミニウムを添加する前の全溶存量と添加後の

Fig.-4 Relationship between the decreasing amount of the dissolved water and the amount of Fe_2O_3 or Al_2O_3 in safflower oil.

の溶存量の差を求め、酸化アルミニウムの添加量との関係を Fig.-4-B₁ に示した。溶存量の減少は酸化鉄(III)の場合より大きく、添加量が 15 wt% まで急速に減少した。それ以上の添加量になると溶存量の減少量は徐々に小さくなった。添加前の全溶存量を 100 としたとき、酸化アルミニウム 5~60 wt% を添加して減少した溶存量は 9.8~39.8% に相当する (Fig.-4-B₂)。

3.2 溶存水中のクラスター水、非対称的水素結合水及び自由水と酸化鉄(III) また

Fig.-6 The differences in the amount between two structural waters (A), unsymmetrically hydrogen bonded waters (B) and free waters (C) before and after the addition of Fe_2O_3 in safflower oil.

Fig.-7 Relationship among the decreasing amount of structural water (A), unsymmetrically hydrogen bonded water (B) and free water (C), and the amount of Al_2O_3 in safflower oil.

Fig.-8 The differences in the amount between two structural waters (A), unsymmetrically hydrogen bonded waters (B) and free waters (C) before and after the addition of Al_2O_3 in safflower oil.

は酸化アルミニウムの添加量との関係

3.2.1 サフラワー油-水-酸化鉄(Ⅲ)系

酸化鉄(Ⅲ)を添加すると溶存水が減少するが、その溶存水には3状態(クラスター水、非対称的水素結合水及び自由水)があるので、それらが酸化鉄(Ⅲ)の添加量を変えることによってどのように変化するかをFig.-5に示した。たとえば、酸化鉄(Ⅲ)を20 wt% 添加したときは全吸着量は225.2 ppmである。この吸着水の3状態はそれぞれが組成通りに吸着したと仮定するとクラスター水は170.0 ppm (75.5%), 非対称的水素結合水は43.9 ppm (19.5%), 自由水は11.3 ppm (5.0%)

になるはずである。しかし、FT-NIR スペクトルの結果ではクラスター水が165.1 ppm (73.3%), 非対称的水素結合水49.5 ppm (22.0%), 自由水10.6 ppm (4.7%)となり、3状態に対する選択的吸着性が見られた。酸化鉄(Ⅲ)5~30 wt% 添加したときの各3状態の吸着量をFig.-5-A, B, Cに示した。また、酸化鉄(Ⅲ)添加前の溶存水量の各3状態の割合のままで吸着したと仮定したときの吸着量をFig.-5-S₁, S₂, S₃に示した。これによると、添加前のクラスター水と添加後のそれを比較すると、いずれも添加後の方が5~11 ppm 少なくなっており吸着力が弱いことを示している。これに対して非対称的水素結合水は添加後の方が3~7 ppm 多くなっており、吸着力が強いことを示している。しかし、30 wt% 添加したときは両者ともほぼ同じ量であった。また、自由水も同じように比較すると添加量5~20 wt% では両者ともほぼ同じであったが、20 wt% 以上では添加後の方が3~10 ppm 多くなっていた。もとの油中の溶存水量の割合から算出した3状態の溶存水を基準にして吸着量が基準より多いものをたて軸のマイナス値に、少ないものをプラス値に示して酸化鉄(Ⅲ)の添加量との関係をFig.-6に示した。クラスター水についてはFig.-6-A, 非対称的水素結合水についてはFig.-6-B, 自由水についてはFig.-6-Cに示した。これによると、非対称的水素結合水は酸化鉄(Ⅲ)の添加により常に優先的に吸着された。5 wt% 添加したとき全吸着溶存水中の割合は26%であった。また、基準油より約4 ppm 多く吸着し、これは吸着された全非対称的水素結合水の24.5%に相当した。同様に10 wt% では約7 ppm に増加したが、全非対称的水素結合水に対し23%に相当した。しかし、20 wt% では約5 ppm で10%になり、30 wt% ではほぼ基準油と同じになった。自由水は酸化鉄(Ⅲ)5~25 wt% の添加量間では+2 ppm~-3 ppm の範囲で添加前の油中の自由水の割合とほぼ同じであった。しかし、30 wt% になると優先的に吸着した。クラスター水は添加した酸化鉄(Ⅲ)に対して常に吸着が起こりにくい。5 wt% 添加したときは基準油より約7 ppm, 10 wt% で約5 ppm, 20 wt% で約4 ppm 吸着しにくくなっている。さらに、25~30 wt% 間では基準油より約7~11 ppm も吸着しにくい。

3.2.2 サフラワー油-水-酸化アルミニウム系

油中に酸化アルミニウムを添加すると溶存水が減少した。この溶存水中の3状態が酸化アルミニウムの添加量によってどのように変化するかを酸化鉄(Ⅲ)を添加した場合と同様の方法で検討しFig.-7に示した。クラスター水の変化をFig.-7-A, 非対称的水素結合水の変化をFig.-7-B及び自由水の変化をFig.-7-Cに示した。また、減少した溶存水が添加前の溶存水の3状態の割合を保っていると仮定すると、クラスター水はFig.-7-

S_1 , 非対称的水素結合水は **Fig.-7-S₂**, 自由水は **Fig.-7-S₃** のようになる。これによると, クラスター水の酸化アルミニウムに対する吸着が起こりやすく, 5~60 wt% 添加したとき, 4~17 ppm 吸着が起こっている。これに対して非対称的水素結合水及び自由水は吸着が起こりにくく, 基準油に比べて 1~8 ppm 及び 1~10 ppm 吸着が起こりにくくなっている。3 状態の吸着量が基準 (添加前の油中の溶存水の 3 状態の割合) より多いものをたて軸のマイナス値に, 少ないものをプラス値に示して酸化アルミニウムの添加量との関係を **Fig.-8-A** (クラスター水), **Fig.-8-B** (非対称的水素結合水) 及び **Fig.-8-C** (自由水) に示した。これによると, クラスター水は酸化アルミニウムの添加により常に優先的に吸着した。5 wt% 添加したときは全吸着溶存水中の割合は 80 % であった。また, 基準油より約 6 ppm 多く吸着し, これは吸着された全クラスター水の 5.5 % に相当した。同様に, 10~20 wt% では約 10~16 ppm に増加したが, 全クラスター水に対して 5.5~5.8 % に相当した。しかし, 20~40 wt% では約 16~17 ppm で 5.8~4.4 % になり, 50~60 wt% では約 10~4 ppm で 2.6~0.9 % に相当した。非対称的水素結合水は添加した酸化アルミニウムに対して常に吸着が起こりにくい。5 wt% 添加したときは吸着溶存水中の割合は約 2 ppm 基準より少なかったが, 10~40 wt% 間では約 5~8 ppm 基準油より少なくなった。50~60 wt% 間では約 1~3 ppm であり, ほぼ添加前の非対称的水素結合水の割合に近かった。自由水は添加した酸化アルミニウムに対してもっとも吸着しにくかった。5~10 wt% 添加したとき, 吸着溶存水中の割合は約 5 ppm 基準油より少なかったが, 20~50 wt% では約 9~10 ppm も少なかった。しかし, 60 wt% では 1 ppm であった。

以上のことから, 酸化鉄 (III) は溶存水中の非対称的水素結合水を優先的に吸着した。これに対し, 酸化アルミニウムはクラスター水を優先的に吸着するが, その選択性は 4~6 % 程度にとどまり, 酸化鉄 (III) に比べて選択吸着性は弱かった。非対称的水素結合水はグリセリドのエステル基との間に相互作用を有していると考えられる。また, 自由水は Bonner らによると不飽和結合化合物 (特にベンゼン) 中で安定に存在すると述べているが⁸⁾, グリセリド中でも不飽和結合の周辺に存在するのではないかと推定される。油中に存在する酸化鉄 (III) が非対称的水素結合水に対し選択的吸着性を有し, また, 自由水の吸着も起こることから酸化鉄 (III) はグリセリド中のエステル基ともっとも接触が多くなるのではないかと考えられ, グリセリドの加水分解反応に関与する可能性が大きいと考えられる。また, 自由水に対しても選択吸着性が見られることから二重結合に対する接近

の可能性も大きいと考えられ溶存酸素の共存下では酸化触媒の働きもあるのではないかと推察される。

4 結 論

- 1) FT-NIR スペクトル法により油中の全溶存水ならびにクラスター水, 非対称的水素結合水及び自由水を測定し, これに酸化鉄 (III) を添加 (5~30 wt %) して, それぞれの吸着による変化を調べた。また, 酸化アルミニウム (5~60 wt %) についても同様に行った。
- 2) 含水サフラワー油 (溶存水量 1410 ppm) 中に添加した酸化鉄 (III) に吸着した溶存水は酸化鉄 (III) の添加量が増すに従ってほぼ直線的に増加 (63~363 ppm) した。また, 酸化アルミニウムに吸着した溶存水量は酸化アルミニウムの添加量が増すに従って指数関数的に増加 (136~553 ppm) した。
- 3) 酸化鉄 (III) を添加した場合, 非対称的水素結合水がもっとも吸着されやすく (添加量 10 wt % のとき 31 ppm), 添加前の油中の非対称的水素結合水よりも 7 ppm (全吸着非対称的水素結合水に対し 23 %) 多く吸着した。クラスター水がもっとも吸着されにくかった。
- 4) 酸化アルミニウムを添加した場合, 選択吸着の性質は小さいが, クラスター水がもっとも吸着されやすく (添加量 20 wt % のとき 278 ppm), 添加前の油中のクラスター水よりも 16 ppm (全吸着クラスター水に対し 5.8 %) 多く吸着した。自由水がもっとも吸着されにくかった。
- 5) 酸化鉄 (III) はグリセリドと相互作用のある非対称的水素結合水及びその周辺に存在すると考えられる自由水を優先的に吸着することから, グリセリドと酸化鉄 (III) は相互作用が起こりやすいと考えられる。

(昭和 59 年 8 月 28 日受理)

文 献

- 1) 高砂子昌久, 高岡 京, 外山修之, 油化学, **29**, 162 (1980)
- 2) 高砂子昌久, 高岡 京, 油化学, **31**, 438 (1982)
- 3) 高砂子昌久, 高岡 京, 油化学, **30**, 558 (1981)
- 4) 高砂子昌久, 高岡 京, 油化学, **31**, 167 (1982)
- 5) 高砂子昌久, 高岡 京, 油化学, **31**, 91 (1982)
- 6) 高砂子昌久, 高岡 京, 油化学, **32**, 315 (1983)
- 7) 高砂子昌久, 高岡 京, 油化学, **33**, 772 (1984)
- 8) O.D. Bonner, Y.S. Chol, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1723, 1727 (1974)
- 9) M. Senō, K. Araki, S. Shiraishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 899 (1976); M. Senō, K. Sawada, K. Araki, K. Iwamoto, *J. Colloid and Interface Sci.*, **78**, 57 (1980)