

自動酸化による食品油脂の劣化（第6報）

—トリオレインの自動酸化過程における過酸化物の生成速度と分解速度—

河野 恵宣*, 中武 紘徳*, 幡手 泰雄

(受理 平成元年5月31日)

DEGRADATION OF FATS AND OILS BY AUTOXIDATION VI ---PRODUCTION AND DECOMPOSITION RATES OF HYDROPEROXIDE DURING THE AUTOXIDATION OF TRIOLEIL ---

Yoshinobu KAWANO, Hironori NAKATAKE and Yasuo HATATE

A kinetic approach to the oxidation of trioleil was carried out. The production and decomposition rates of hydroperoxide of trioleil were measured under temperatures ranging from 373 K to 393 K and a concentration ranging from 20 to 50 % of the weight of trioleil diluted by methyl laurate. The experimental result was analyzed using the same reaction mechanism as in oxidation of oleic acid. The rate of the production of hydroperoxide is represented by the following equation:

$$\frac{d[RO_2H]}{dt} = \frac{K_1 [RO_2H]^{1/2} p_{O_2}}{K_2/[RH]^2 + p_{O_2}} - K_d [RO_2H]$$

$$\begin{aligned} K_1 &= 4.52 \times 10^8 \exp(-95.1 \times 10^3/RT) & (\text{kmol/m}^3)^{1/2} \cdot \text{s}^{-1} \\ K_2 &= 41.9 \exp(-23.8 \times 10^3/RT) & (\text{mol/m}^3)^2 \cdot \text{MPa} \\ k_d &= 7.54 \times 10^4 \exp(-70.6 \times 10^3/RT) & \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

緒 言

筆者らは、前報¹⁻⁶⁾において、油脂の構成脂肪酸であるオレイン酸、オレイン酸エチルおよびオレイン酸メチルの酸化反応速度およびそれらの過酸化物の分解速度を酸素分圧、脂肪酸初濃度および反応温度の関数として表した速度式を導出した。本報では、3価のエステルであるオレイン酸トリグリセリド（トリオレイン）の自動酸化速度を種々のエステル初濃度で測定した。その結果を前報で示した酸化反応モデルに基づいて解析し、トリオレインの自動酸化速度式を導出した。

1. 実 験

1.1 試 薬

トリオレインは試薬1級をそのまま使用した。トリ

オレインの希釈剤として試薬1級のラウリン酸メチルを用いた。酸化剤として用いた空気は塩化カルシウムおよびソーダライムで水分および二酸化炭素を除去した後使用した。

1.2 実験方法

実験装置および方法は前報^{2,5)}と同様である。反応器は内容積約150mlの円筒型総ガラス製容器で、下部に分散板が取り付けられており、吹き込みガスを小さい気泡として溶液中に供給し、トリオレインと酸素の反応が、化学反応段階を律速として進むように考慮した。なお、反応開始前に、反応温度で超高純度窒素ガスを流して、溶液中の過酸化物をできるだけ分解した後酸化反応を開始した。また、酸化反応の初期における光の影響を少なくするため、反応器全体をアルミホイルで包み光を遮断した。吹き込みガスは空気とし、吹き込み速度は0.25cm/s以上とした。反応温度はそれぞ

*宮崎大学工学部

れ373, 383および393Kとした。トリオレインにラウリン酸メチルを添加してその濃度を調整した。なお、ラウリン酸は空気を吹き込んででも殆ど酸化されないことは前報^{4,6)}で確認した。混合溶液中の過酸化物濃度(過酸化物価と言い以後 POV と略称する)は規定の方法で決定した。

2. 実験結果

2. 1 過酸化物価におよぼす希釈割合の影響

反応温度を373, 383および393Kとし、トリオレインの重量%を20, 30, 40および50%とした場合のPOVの経時変化をFigs. 1, 2および3に示す。い

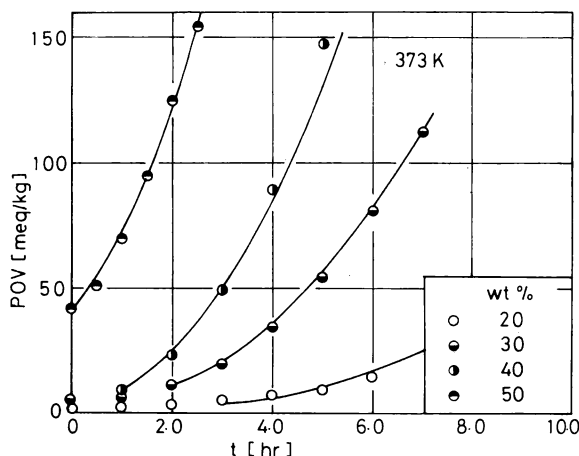


Fig. 1 Effect of oxygen partial pressure on trioleil autoxidation at 373 K

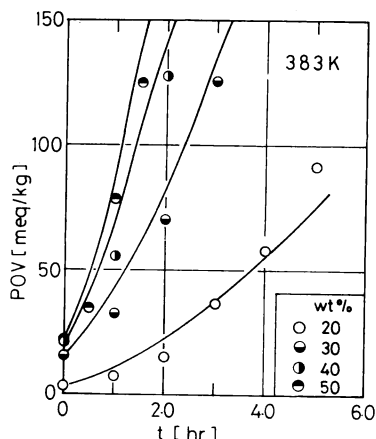


Fig. 2 Effect of oxygen partial pressure on trioleil autoxidation at 383 K

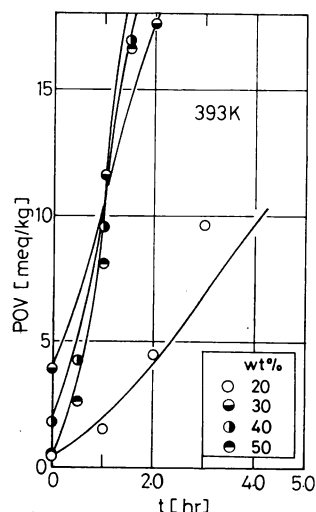


Fig. 3 Effect of oxygen partial pressure on trioleil autoxidation at 393 K

れの温度においても POV の増加速度はトリオレインの重量%の大きいほど大きくなっている。これらの反応において、過酸化物生成量はいずれも転化率として15%以下である。

2. 2 過酸化物分解速度に及ぼす反応温度の影響

反応温度を373, 383および393Kとそれぞれ一定として、トリオレイン溶液に空気を吹き込み、予めトリオレインの過酸化物を生成させる。その後、吹き込みガスを超高純度窒素ガスに切り替え、過酸化物の分解を開始する。前報で示したように、過酸化物分解速度は過酸化物濃度に関して1次反応として表される⁵⁾。吹き込みガスを超高純度窒素ガスに切り替えた瞬間を $t = 0$ 、そのときの POV の値を $(POV)_0$ とする。POV と $(POV)_0$ との対数 $(= \ln(POV/(POV)_0))$ を t に対してプロットし、Fig. 4 に示す。それぞれの反応温度において、実験結果は勾配が負の直線上にプロットされ、直線の勾配の絶対値は反応温度と共に大きくなっている。すなわち、トリオレインの過酸化物分解速度は、オレイン酸等と同様に、過酸化物に関して1次反応として取り扱われることが分かる。直線の勾配より反応速度定数 k_d を求め、その結果を $(1/T)$ に対してプロットしてFig. 5 に示す。実験結果はほぼ直線上にプロットされ、 k_d と t の関係は次式で表される。

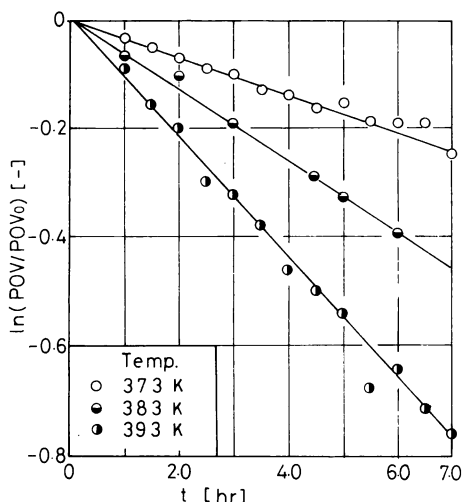


Fig. 4 Measurement of decomposition rate of peroxide

$$k_d = 7.54 \times 10^4 \exp(-70.6 \times 10^3/RT) \quad (1)$$

図中には、オレイン酸、オレイン酸エチルおよびオレイン酸メチルの過酸化物分解速度定数の結果を実線で示している。350 K から 390 K の範囲では、 k_d の値は酸であるオレイン酸については大きくなっているが、その他のエステルについては、ほぼ等しいといえる。すなわち、トリオレイルの 3 個の不飽和結合に生成したそれぞれの過酸化物の分解反応は、脂肪酸の 1 個の不飽和結合に生成した過酸化物の分解反応とはほぼ同様な挙動をすると考えられる。

2. 2 トリオレイルとラウリン酸メチル混合溶液の密度

過酸化物のモル濃度 $[RO_2H]$ は溶液中の POV を用いて次式で求められる。

$$[RO_2H] = POV \times \rho / 2000 \quad (2)$$

ここで、 ρ は溶液の密度である。温度 373, 383 および 393 K における、それぞれの濃度の密度を測定し、その結果を Fig. 6 に示す。本実験においては、過酸化物濃度はこれらの値を用いて求めた。

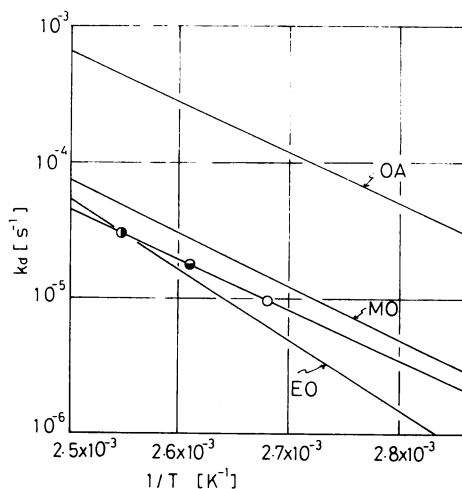


Fig. 5 Arrhenius plot of k_d

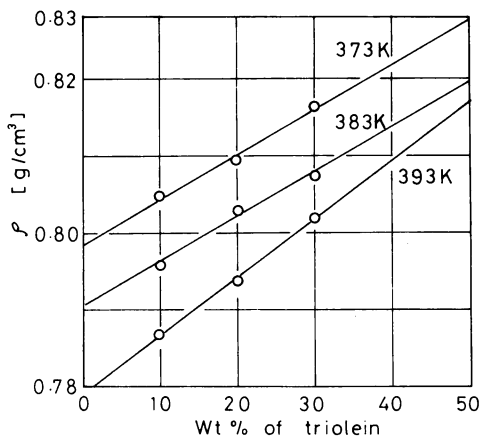


Fig. 6 Measurement of reactant solution density at each temperature

3. 考 察

Figs. 1, 2 および 3 に示した実験結果より、トリオレインの酸化反応は自触的に進むと考えられる。前報^{2,5)}において、オレイン酸、オレイン酸エチルおよびオレイン酸メチルの酸化反応が、(1)自触媒的挙動をする(2)酸素分圧が増加すると、酸化速度に対する酸素分圧の影響が次第に減少する等の実験事実を考慮して、次の酸化速度式を導出した。

$$\frac{d[RO_2H]}{dt} = K_0 [RH]^2 P_{O_2} + \{ K_1 P_{O_2} / (K_2/[RH]^2 + P_{O_2}) \} \times [RO_2H]^{1/2} - k_d [RO_2H] \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{ただし } K_0 &= (k_1^0 k_3^0 / k_2^0) (1/H) \\ K_1 &= k_3 K_{RH} (k_d f / k_i)^{1/2} \\ K_2 &= H (k_2^0 / k_1^0) \{ (k_2 + k_3) / k_1 \} \end{aligned}$$

k_i^0 および k_i は前報⁵⁾で示した各素反応の速度定数であり、 H はヘンリー定数である。Eq.(3)の右辺第1項は誘導期の過酸化物生成速度であり、第2および第3項は伝播反応および分解反応の速度を表す。本実験においては、反応開始時にかなりの過酸化物が存在しているので、誘導期の速度は伝播反応の速度に対して無視しえと考え、Eq.(3)の右辺第1項を除いた速度式を用いて実験結果を解析する。Eq.(3)中の k_d については前節ですでに決定した。また反応初期で転化率の低い期間では、Eq.(3)の $[RH]_0$ として近似され、一定と仮定することができる。ここで、トリオレインは3個の不飽和結合を持っているが、いずれの不飽和結合も、酸化反応に対して同等な挙動をすると仮定する。すなわち、Eq.(3)の $[RH]_0$ を $3[RH]_0$ で置き換える。このような条件で、Eq.(3)を積分すれば、次式が得られる。

$$\begin{aligned} [RO_2H]^{1/2} &= \{ (K_1/k_d) \times P_{O_2} \} / \{ K_2 / (3 \times [RH]_0)^2 + P_{O_2} \} \\ &\quad \times \{ 1 - \exp(-k_d t/2) \} \quad (4) \end{aligned}$$

ここで P_{O_2} は吹き込みガスの酸素分圧であるが、吹き込みガスに空気を用いた本実験では $P_{O_2} = 0.202 \text{ MPa}$ と一定となる。ラウリン酸メチルを添加してその濃度を種々変化させたトリオレイン溶液の酸化反応速度の実験結果(Figs. 1, 2 および 3) を $[RO_2H]^{1/2}$ と $\{1 - \exp(-k_d t/2)\}$ についてプロットして Figs. 7, 8 および 9 に示す。それぞれの反応温度において、初期段階を除き実験結果はほぼ直線上にプロットされ、実験結果がEq.(4)で説明されることを示す。それぞれの直線の勾配(=S)は $[RH]_0$ と反応温度に依存している。Eq.(4)より、勾配の逆数(=1/S)は

$$(1/S) = \{ K_2 / (K_1/k_d) P_{O_2} \} \{ 1 / (3 \times [RH]_0)^2 \} + (k_d / K_1) \quad (5)$$

$(1/S)$ を $1/(3 \times [RH]_0)^2$ に対してプロットしてFig. 9 に示す。実験結果にはかなりのバラツキがみられるが、ほぼ直線上にプロットされている。それぞれの温度で得られた勾配と切片の値より K_1 および K_2 の値を求めた。得られた K_1 および K_2 を $(1/T)$ に対してプロットし Fig. 11 に示す。前報で得られたオレイン酸、オレ

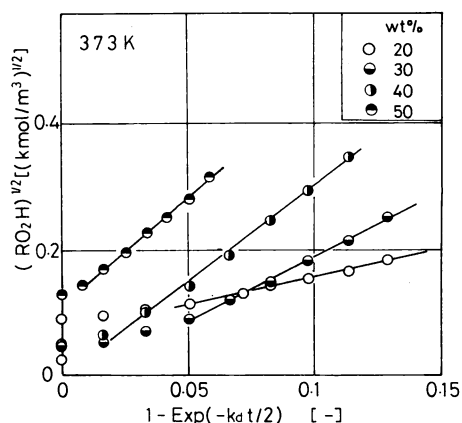


Fig. 7 Plot of $[RO_2H]^{1/2}$ vs. $\{1 - \exp(-k_d t/2)\}$ at 373K

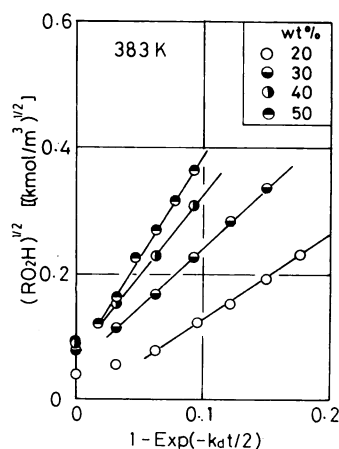


Fig. 8 Plot of $[RO_2H]^{1/2}$ vs. $\{1 - \exp(-k_d t/2)\}$ at 383K

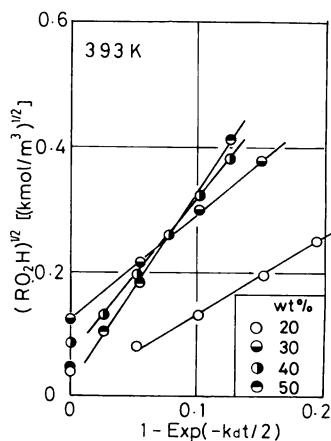


Fig. 9 Plot of $[RO_2H]^{1/2}$ vs. $\{1 - \exp(-k_d t/2)\}$ at 393K

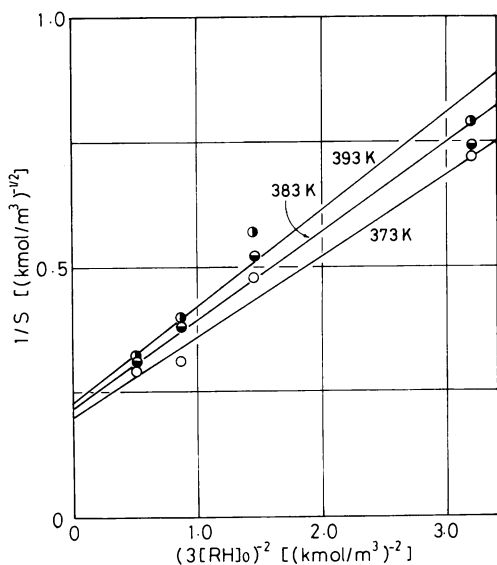


Fig. 10 Plot of $1/S$ vs. $(3[RH]_0)^{-2}$ at each temperature level

イン酸エチルおよびオレイン酸メチルに対する K_1 および K_2 を図中に実線で示す。トリオレインの K_1 および K_2 の値はオレイン酸、オレイン酸エチルおよびオレイン酸メチルの場合より小さい。トリオレインの立体構造因子が酸化反応過程に影響を及ぼすものと考えられる。なお K_1 および K_2 はほぼ直線上にプロットされており、

$$K_1 = 4.52 \times 10^8 \exp(-95.2 \times 10^3/RT) \quad (\text{kmol/m}^3)^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$K_2 = 41.9 \exp(-23.8 \times 10^3/RT) \quad (\text{kmol/m}^3)^2 \cdot \text{MPa}$$

で表される。Figs. 1, 2, および 3 中の実線はこれらの速度定数を用いて Eq. (3) より求めた POV と時間 t との関係を示したものである。反応の初期（転化率 15% 以内）段階で計算結果は実測値とよく一致している。

結 言

トリグリセリドのエステルであるトリオレイルの自動酸化反応を、気泡塔型反応器で、希釈剤としてラウリン酸メチルを用い、反応温度 373, 383 および 393 K で測定した。実験結果をオレイン酸オレイン酸エチルおよびオレイン酸メチルを酸化反応速度の解析において提案した反応過程によって解析した。トリオレインの 3 個の不飽和結合が同じ酸化反応挙動をすると仮定すれば、本実験結果は、先に提案した自動酸化過程によって導出した速度式を用いてよく説明されることが

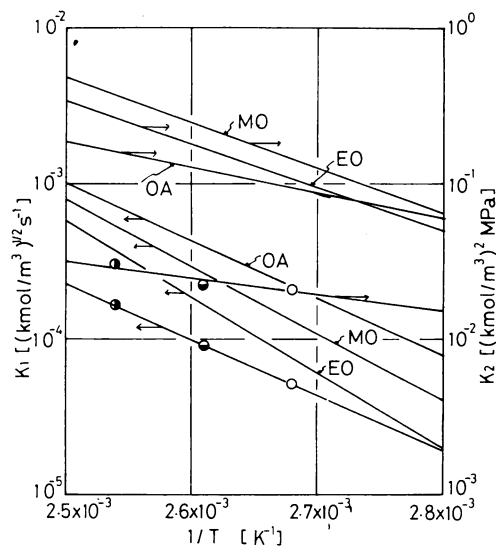


Fig. 11 Arrhenius plots of K_1 and K_2

分かり、その速度定数が決められた。トリオレインの 3 個の不飽和結合はオレイン酸等の不飽和結合と同じ様な酸化反応挙動をすることを考えることができる。

Nomenclature

H : Henry constant [—]

K : Kinetic parameter

k : Rate constant for elementary reactions

P_{O_2} : Oxygen partial Pressure [MPa]

[RH] : Concentration of lipid [kmol/m³]

[RO_2H] : Concentration of peroxide [kmol/m³]

Reference

- 1) 幡手泰雄, 大曲浩二, 碇 醇; 鹿児島大学工学部研究報告, No. 27, 193 (1985)
- 2) 幡手泰雄, 河野恵宣, 牧瀬 崇, 碇 醇; 鹿児島大学工学部研究報告, No. 28, 171 (1986)
- 3) 河野恵宣, 曾根秀樹, 幡手泰雄, 碇 醇; 宮崎大学工学部研究報告, No. 34, 165 (1988)
- 4) 河野恵宣, 曾根秀樹, 幡手泰雄; 鹿児島大学工学部研究報告, No. 30, 171 (1988)
- 5) Y. Hatate, Y. Kawano and H. Sone; *Journal of Chemical Engineering Japan*, Vol. 22, 407 (1989)
- 6) Y. Kawano, H. Sone and Y. Hatate; *Journal of Chemical Engineering Japan*, Vol. 23, in press (1990)