

自動酸化による食品油脂の劣化 (第3報)

オレイン酸エチル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

幡手 泰雄・河野 恵宣*・牧瀬 崇**
稔 醇

(受理 昭和61年5月31日)

DEGRADATION OF FATS AND OILS BY AUTOXIDATION III — PRODUCTION AND DECOMPOSITION RATES OF HYDROPEROXIDE DURING THE AUTOXIDATION OF ETHYL OLEATE —

Yasuo HATATE, Yoshinobu KAWANO*, Takashi MAKISE**
and Atsushi IKARI

A kinetic approach to the oxidation of ethyl oleate was carried out. The production and decomposition rates of hydroperoxide of ethyl oleate were measured under temperatures ranging from 110° to 140 °C and oxygen partial pressures ranging from 0 to 1 atm. The experimental results were analyzed using the same reaction mechanism as oxidation of oleic acid, and the following results were obtained;

(1) Auto-acceleration in hydroperoxide production was clearly observed at the initial stage of the reaction.

(2) The rate equation of production of hydroperoxide was represented by the following equation,

$$\frac{d[\text{RO}_2\text{H}]}{dt} = \frac{K_1 [\text{RO}_2\text{H}]^{1/2} p_{\text{O}_2}}{K_2 / [\text{RH}]^2 + p_{\text{O}_2}} - k_d [\text{RO}_2\text{H}]$$

$$K_1 = 2.17 \times 10^9 \exp(-96.3 \times 10^3 / \text{RT}) \quad (\text{mol/l})^{-1/2} \text{s}^{-1}$$

$$K_2 = 9.33 \times 10^5 \exp(-49.6 \times 10^3 / \text{RT}) \quad (\text{mol/l})^{-1/2} \text{s}^{-1} \text{MPa}$$

$$k_d = 2.89 \times 10^8 \exp(-97.7 \times 10^3 / \text{RT}) \quad \text{s}^{-1}$$

where $[\text{RO}_2\text{H}]$ is the concentration of hydroperoxide [mol/l], $[\text{RH}]$ is the concentration of ethyl oleate [mol/l] and p_{O_2} is the oxygen partial pressure [MPa].

緒 言

油脂の保存安定性は、油脂のヨウ素価の大小あるいは過酸化物の変化の大きさによって判定される。油脂の過酸化物価の変化は油脂中の組成とその分布に依存する¹⁾。一般に、脂肪酸の酸素吸収速度はその脂肪酸エステルのそれより速いと報告されている²⁾。しかし、それらの脂肪酸及びエステル化合物の酸化反応速度機構についての言及はあまりなされていない。

*宮崎大学工学部

**日本石油喜入基地(株)

筆者らは、油脂の自動酸化反応速度解析の基礎的知見を得るため、前報³⁾において、オレイン酸の酸化反応速度機構について検討した。本報では、オレイン酸エチルエステルの酸化反応速度を解析して、油脂構成物の影響について検討する。

1. 実 験

1.1 試 薬

オレイン酸エチルは市販一級品を超高純度窒素気流中減圧蒸留を行ない、窒素雰囲気下で暗所に保存しておき、使用に供した。

1. 2 実験装置及び操作

実験装置及び操作は前報³⁾と同様である。試料の過酸化価の測定, ヨウ素価の測定及び高速液体クロマトグラフによる単量体転化率の測定は前報³⁾と同様の方法で行なった。

2. 結果及び考察

本実験条件を Table 1 及び 2 に示す。反応温度は 110 °C ~ 140 °C, 酸素込みガスの酸素分圧は 0 ~ 1 atm の範囲で変化させて実験を行なった。尚, 反応器内への吹き込みガスの流速を増加していくと, ある流量以上になると反応器内の油相の上面に気泡が生じ, 反応温度が急激に変化する。本実験は, 油相の上面に気泡が生じない流量の領域で行なった。

2. 1 過酸化物生成に及ぼす反応温度の影響

反応温度を 110 °C, 125 °C 及び 140 °C として, 送入ガスとして空気をを用いた場合のオレイン酸エチルの酸化反応の実験結果を Fig. 1 に示す。過酸化物価は, 反応温度が高い程大きくなっている。110 °C の結果より, ガス送入後 20 min 間において, 反応は殆んど進行していないが, 少量の過酸化物が生じると, 反応は急激に進行するいわゆる自触反応の挙動が観察される。同様な挙動は 125 °C における実験結果からも観察される。反応温度 140 °C では, 反応が非常に速いため, 反応の誘導期間が短いことが予想される。図中の実線は後述するパラメーターを用いて求めた計算結果を示している。

2. 2 過酸化物生成速度に及ぼす酸素分圧の影響

反応温度を 110 °C, 125 °C 及び 140 °C とそれぞれ一定として, 送入ガス中の酸素分圧を変えた場合の過

Table 1 Experimental conditions for hydroperoxides overall production rate measurement.

Run No.	Temperature [K]	PO ₂ [MPa]	U _G [cm/s]
32	383.2 (110°C)	1.06 × 10 ⁻²	0.20
30		2.13 × 10 ⁻² (air)	0.20
31		6.08 × 10 ⁻²	0.20
29	398.2 (125°C)	1.01 × 10 ⁻¹ (oxygen)	0.20
34		1.06 × 10 ⁻²	1.00
33		2.13 × 10 ⁻² (air)	0.20
35	413.2 (140°C)	6.08 × 10 ⁻²	0.35
41		1.01 × 10 ⁻¹ (oxygen)	0.35
37		1.06 × 10 ⁻²	0.03
38	413.2 (140°C)	2.13 × 10 ⁻² (air)	1.00
39		6.08 × 10 ⁻²	1.00
36		1.01 × 10 ⁻¹ (oxygen)	1.00

Table 2 Experimental conditions for hydroperoxides decomposition rate measurement

Run No.	Temperature[K]	Gas change mode
40	383.2 (110°C)	air (POV = 346)
	3	→nitrogen (6h)
44	398.2 (125°C)	air (POV = 291)
		→nitrogen (2h)
42	413.2 (140°C)	air (POV = 296)
		→nitrogen (40min)

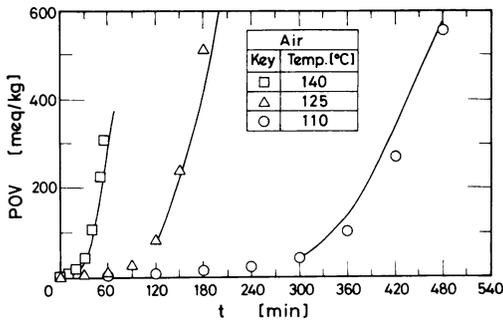


Fig. 1 Effect of temperature on hydroperoxide production

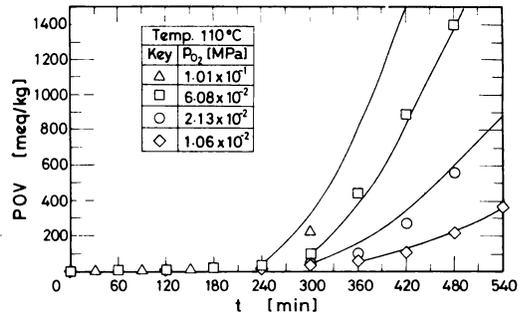


Fig. 2 Effect of oxygen partial pressure on hydroperoxide production at 110°C

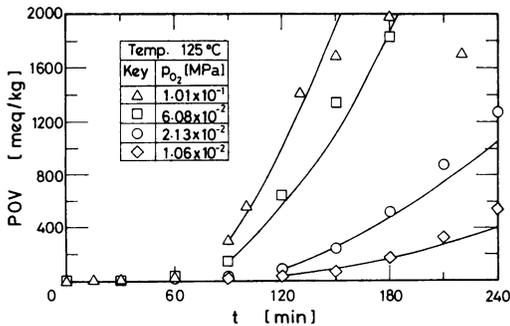


Fig. 3 Effect of oxygen partial pressure on hydroperoxide production at 125°C

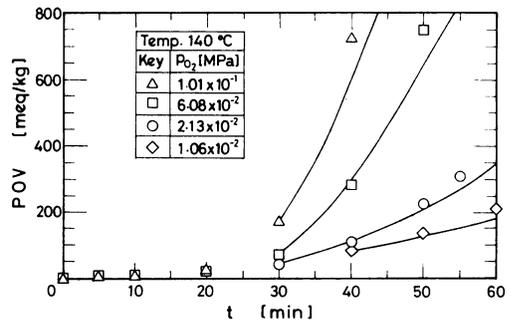


Fig. 4 Effect of oxygen partial pressure on hydroperoxide production at 140°C

酸化物価の時間的変化の実験結果を Figs. 2, 3 及び 4 に示す。いずれの温度においても、送入ガス中の酸素分圧が大きいく程、過酸化物価の増加速度は大きくなっている。しかし、酸素分圧が高くなると、過酸化物価の増加速度に及ばず酸素分圧の影響は次第に小さくなる。このような過酸化物価の増加速度に及ばず酸素分圧の影響は、オレイン酸の酸化反応の結果と同様である。図中の実験は後述する方法によって計算した結果である。

2. 3 過酸化物分解速度

反応温度 140 °C とした場合の過酸化物分解速度実験の結果を Fig. 5 に示す。吹き込みガスを窒素に切り換えた直後から過酸化物の分解が進む。オレイン酸の場合と同様に、分解速度が 1 次反応に進むと仮定すれば次式が成立する。

$$(POV/POV_0) = \exp(-k_d t) \quad \dots\dots(1)$$

ここで POV_0 及び POV は吹き込みガスを窒素に切り変えた時及び切り換え後の時間 t における過酸化物価であり、 k_d は過酸化物分解速度定数である。反応温

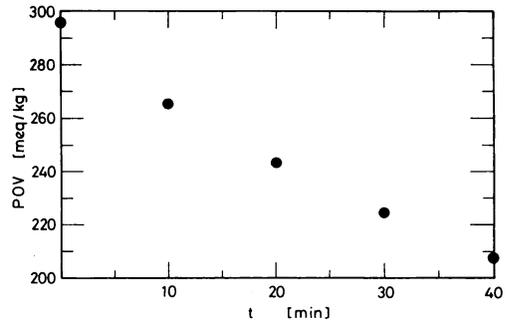


Fig. 5 Measurement of decomposition rate of hydroperoxide at 140°C

度を 110 °C, 125 °C 及び 140 °C とした場合の分解速度実験結果を $\ln(POV/POV_0)$ と t についてプロットし、Fig. 6 に示す。実測値は反応温度に特有な直線上にあり、実験結果が Eq. (1) によって説明され、過酸化物の分解が 1 次反応によって進むことを示している。それぞれの勾配より得られた k_d の値をオレニウスプロットし Fig. 7 に示す。各点ほぼ直線上にあり、 k_d は次式によって表わされることがわかる。

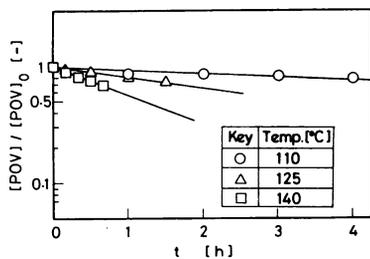


Fig. 6 Relation between $\ln(\text{POV}/\text{POV}_0)$ and reaction time t

$$k_d = 2.89 \times 10^8 \exp(-97.7 \times 10^3 / RT) \text{ (1/s)} \dots (2)$$

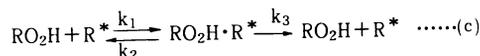
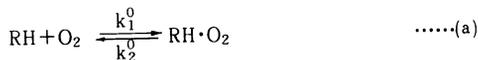
一方、オレイン酸の過酸化物の分解速度定数は、 $3.69 \times 10^5 \exp(-67.3 \times 10^3 / RT) \text{ (1/s)}$ となっている。Fig. 6の実線はオレイン酸の k_d と $1/T$ との関係を示したものである。この温度領域では、分解速度定数はオレイン酸 > オレイン酸エチルの順に小さくなっている。

2. 4 速度式の導出

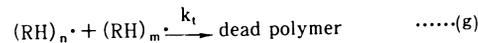
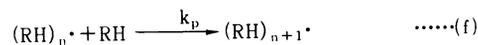
過酸化物の生成を、第二次生成物である重合物があまり生成していない比較的初期段階に限定する。Fig. 2~4の結果より、オレイン酸エステルの酸化反応の特徴として、1) 自触的に進む、2) 酸素分圧が大きくなると、過酸化物の生成速度に及ぼす酸素分圧の影響は少なくなることがわかった。

ここでは上記の動力学的特徴を表現する素反応過程として、オレイン酸の酸化反応と同様な次の反応を考慮した。

(1) 酸素付加物及び過酸化物の生成



(2) 過酸化物の分解及び重合物の生成



ここで RH ; オレイン酸エステル, $\text{RH} \cdot \text{O}_2$; オレイン

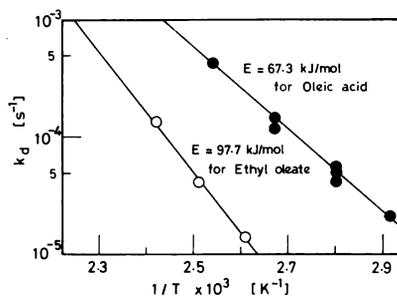


Fig. 7 Arrhenius plot of k_d

酸エステルと酸素の第1次中間生成物, R^* ; 第2次中間生成物, $\text{R} \cdot$; 過酸化物分解によって生じたラジカル, RO_2H ; 過酸化物, $(\text{RH})_n$; 重合度 n のポリマーラジカルである。

いま, Eq. (C)の活性度の濃度 ($[\text{R}^*] + [\text{RO}_2\text{H} \cdot \text{R}^*]$) が, $[\text{R}]$ 及び $[\text{RH} \cdot]$ に比例すると仮定する。

$$[\text{R}^*] + [\text{RO}_2\text{H} \cdot \text{R}^*] = K_R [\text{R} \cdot] + K_{\text{RH}} [\text{RH} \cdot] \quad \dots (3)$$

ただし, $[\text{RH} \cdot] = \sum_{i=1}^{\infty} [(\text{RH})_i \cdot]$ である。

ここで Eq. (a) は平衡に達している。また $\text{RO}_2\text{H} \cdot \text{R}^*$, $\text{R} \cdot$ 及び $\text{RH} \cdot$ について擬定常状態を仮定する。更に、試料中の溶存酸素量と吹き込みガス中の酸素分圧との間にヘンリーの法則が成立すると仮定すれば過酸化物の生成及びオレイン酸エチルの消失速度はそれぞれ次式によって表される。³⁾

$$\frac{d[\text{RO}_2\text{H}]}{dt} = (k_3^0 / H) [\text{RH}]^2 \cdot p_{\text{O}_2} + \frac{k_3 K_0 [\text{RH}]^2 [\text{RO}_2\text{H}] p_{\text{O}_2} / H}{(k_2 + k_3) k_1^0} [\text{RH}]^2 p_{\text{O}_2} / H - k_d [\text{RO}_2\text{H}] \quad \dots (4)$$

$$-\frac{d[\text{RH}]}{dt} = k_p \left(\frac{2k_{df}}{k_i} \right)^{1/2} [\text{RH}] [\text{RO}_2\text{H}]^{1/2} - \frac{d[\text{RO}_2\text{H}]}{dt} \quad \dots (5)$$

f は過酸化物の分解によって生成した $\text{R} \cdot$ のうち、重合開始に使われる分率である。

ここで Eq. (4) を $K_{\text{RH}} = 0$ 或いは $K_R = 0$ の二つの場合について考察する。

$$\frac{d[\text{RO}_2\text{H}]}{dt} = k_3^0 [\text{RH}]^2 p_{\text{O}_2} / H + \frac{k_3 \omega_R / H [\text{RH}]^2 p_{\text{O}_2} [\text{RO}_2\text{H}]}{K_m + [\text{RH}]^2 p_{\text{O}_2} / H} - k_d [\text{RO}_2\text{H}] \quad \dots (6)$$

ただし, $\omega_R = 2 k_{df} K_R / k_i$, $K_m = k_2^0 (k_2 + k_3) / (k_1 k_1^0)$ である。Eq. (6)の右辺第1項は他の項と比較して無視しうる程小さいと考えられるため, $d[\text{RO}_2\text{H}] / dt \propto [\text{RO}_2\text{H}]$ となる。これは実験事実と矛盾する。

$K_R = 0$ とする場合, Eq. (4)は

$$\begin{aligned} \frac{d[RO_2H]}{dt} &= (k_3^0/H)[RH]^2 p_{O_2} + \frac{k_3 \omega_{RH}/H \cdot [RH]^2 p_{O_2} [RO_2H]}{K_m + [RH]^2 p_{O_2}/H} \\ &- k_d [RO_2H] \\ &= (k_3^0/H)[RH]^2 p_{O_2} + K_1 [RO_2H]^2 p_{O_2} / (K_2/[RH]^2 + p_{O_2}) \\ &- k_d [RO_2H] \quad \dots\dots(7) \end{aligned}$$

ここで $K_1 = k_3 \omega_{RH}$, $K_2 = HK_m$, $\omega_{RH} = (2k_d f)^{1/2} K_{RH} / k_t^{1/2}$ である。Eq. (7)は実験事実と矛盾していない形をしている。本研究では過酸化水素分解速度として Eq. (7)を採用する。

2. 5 速度式中のパラメーターの決定

Eq. (7)の右辺第一項は酸素とオレイン酸エチル分子の反応に起因する項であり、初期段階における寄与が大きい。しかし、ある程度反応が進んだ段階では、この項の値は他の項に比較して無視しうる。更に、 $[RH] \approx [RH]_0$ と近似できるため、Eq. (7)は

$$\frac{d[RO_2H]}{dt} = \frac{K_1 [RO_2H]^{1/2} p_{O_2}}{K_2/[RH]_0^2 + p_{O_2}} - k_d [RO_2H] \quad \dots\dots(8)$$

で表される。ここで $p_{O_2} = \text{一定}$ であるから、Eq. (8)は次式のように変形される。

$$[RO_2H]^{1/2} = \frac{(K_1/k_d) p_{O_2}}{K_2/[RH]_0^2 + p_{O_2}} \{1 - \exp(-\frac{k_d}{2} t)\} \quad \dots\dots(9)$$

実験結果を $[RO_2H]^{1/2}$ と $\{1 - \exp(-\frac{k_d}{2} t)\}$ とについてプロットして Figs. 8, 9, 10 に示す。t が大きくなると、実測値は酸素分圧に特有な勾配を持つ直線上にプロットされている。更に、この勾配 (= S) の逆数 (= 1/S) は

$$1/S = (K_2 k_d / K_1) [RH]_0^2 / p_{O_2} + (k_d / K_1) \quad \dots\dots(10)$$

となる。(1/S) を $(1/p_{O_2})$ に対してプロットすれば Fig. 11 のようになり、実測値は反応温度によって特有な直線上に乗っている。これらの直線の勾配を切片より K_1 及び K_2 の値を求めてその結果を Fig. 12 に示す。実測値はほぼ直線上にのっており、それぞれ次式によって表される。

$$K_1 = 2.17 \times 10^9 \exp(-96.3 \times 10^3 / RT) \quad \dots\dots(11)$$

(mol/l)^{-1/2} s⁻¹ MPa

$$K_2 = 9.33 \times 10^5 \exp(-49.6 \times 10^3 / RT) \quad \dots\dots(12)$$

(mol/l)^{-1/2} s⁻¹

Figs. 1~4の実線は、これらのパラメーターの値を用いて Eq. (7)より求めた計算結果である。それぞれの実験条件における計算結果はその実測値と比較的良好一致しており、本実験結果がオレイン酸の酸化と同様な自動酸化過程によって説明される事を示してい

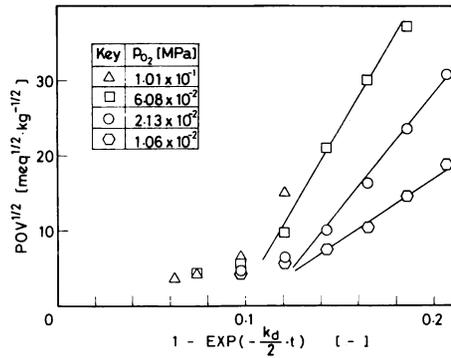


Fig. 8 Relation between $POV^{1/2}$ and $1 - \exp(-k_d t / 2)$ at 110°C

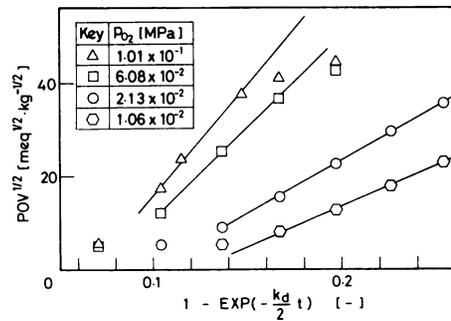


Fig. 9 Relation between $POV^{1/2}$ and $1 - \exp(-k_d t / 2)$ at 125°C

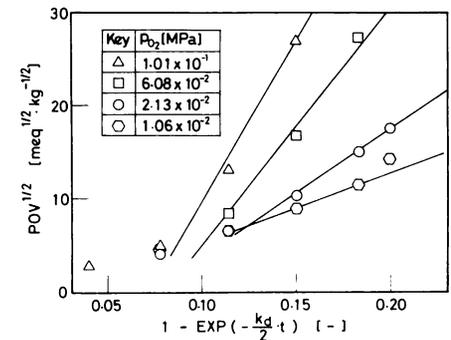
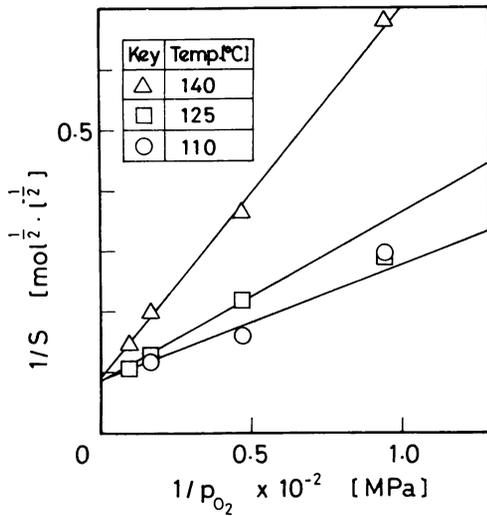


Fig. 10 Relation between $POV^{1/2}$ and $1 - \exp(-k_d t / 2)$ at 140°C

る。

k_3^0 の値は初期速度より求められる。しかし、本系の実験においては特に反応温度 110°C 及び 125°C では、過酸化水素の時間的な変化は殆んど測定できなかった。すなわち、これらの反応温度においては $k_3^0 \approx 0$ と近似されると考えられる。

Eqs. (11), (12)に示した K_1 及び K_2 の値をオレイン酸

Fig. 11 Relations between $1/S$ and p_{O_2}

の酸化反応の場合と比較すると K_1 についてはオレイン酸 > オレイン酸エチルとなっているが、 K_2 及び k_d についてはオレイン酸 < オレイン酸エチルとなっている。 K_1 及び K_2 は種々の反応の速度定数の合成された値で単純に比較することは出来ないが、これらの値を考慮して Eq. (7) を検討すれば、過酸化物の生成速度はオレイン酸の方がオレイン酸エチルより大きいとすることができると言える。

尚、単量体の重合に関して、GPC による解析を行なった。しかし、140 °C でわずかに重合している事が観察されただけで、110 °C 及び 125 °C では殆んど重合をおこしていないことがわかった。従って、本実験においてオレイン酸エチルの重合に関する速度パラメーターを決めることはできなかった。

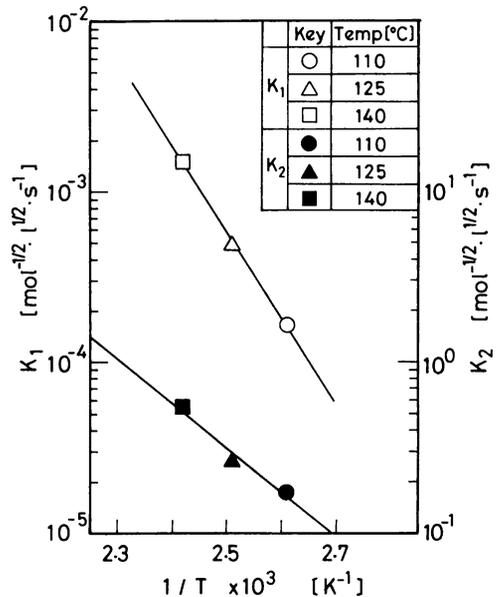
結 言

オレイン酸エチルの自動酸化反応を、気泡塔型反応器で行なわせた。反応温度 110 °C ~ 140 °C, 酸素分圧 0 ~ 1 atm の範囲で真の過酸化物生成速度を測定した。

実験結果を先にオレイン酸の酸化反応で提案した自動酸化反応機構モデルによって解析し、次式のような速度式を得た。

$$\frac{d[RO_2H]}{dt} = \frac{K_1 [RO_2H]^{1/2} p_{O_2}}{K_2 / [RH]^2 + p_{O_2}} - k_d [RO_2]$$

上式の3個のパラメーターの値はそれぞれ次の様に表示される。

Fig. 12 Arrhenius plots of K_1 and K_2 for ethyl oleate

$$k_d = 2.89 \times 10^8 \exp(-97.7 \times 10^3 / RT) \quad s^{-1}$$

$$K_1 = 2.17 \times 10^9 \exp(-96.3 \times 10^3 / RT) \quad (mol/l)^{-1/2} \cdot s^{-1}$$

$$K_2 = 9.33 \times 10^5 \exp(-49.6 \times 10^3 / RT) \quad (mol/l)^{-1/2} \cdot s^{-1} \cdot MPa$$

この速度式より求めた過酸化物価の経時変化は、広い操作範囲で実験値と良い一致を示し、本速度式がオレイン酸エチルの自動酸化速度を説明することがわかった。

Nomenclature

- H ; Henry constant
- K ; Kinetic constant
- k ; rate constants of elementary reactions
- p_{O_2} ; oxygen partial pressure [MPa]
- R ; gas constant [J·mol⁻¹·K⁻¹]
- T ; absolute temperature [K]
- t ; reaction time [h]
- U_g ; superficial gas velocity [cm·s⁻¹]
- x ; mole fraction
- ω ; kinetic constants
- f ; fraction of radical R· used polymerization

Literature cited

- 1) 光永新二, 島村馬次郎; 油化学, 7, 275 (1958)
- 2) K. G. Raghuvor, E. G. Hammond; *J. A. C. S.* 114
239 (1967).
- 3) 幡手泰雄, 大曲浩二, 碓 醇; 鹿児島大学工学部
研究報告, 27, 193 (1985)