

# 自動酸化による食品油脂の劣化 (第5報)

## オレイン酸メチルの自動酸化過程における 過氧化物の生成速度と分解速度におよぼす稀釈剤の影響

河野 恵宣<sup>\*1</sup>・曾根 秀樹<sup>\*1</sup>・幡手 泰雄  
(受理 昭和63年5月31日)

### DEGRADATION OF FATS AND OILS BY AUTOXIDATION V

#### — Effect of Dilution on Production and Decomposition Rate During The Autoxidation of Methyl oleate —

Yoshinobu KAWANO, Hideki SONE and Yasuo HATATE

A kinetic approach to the oxidation of methyl oleate was carried out. The production and decomposition rates of hydroperoxide values of methyl oleate were measured for various concentration under the temperature range of 85°C to 105°C, using air as oxidation gas and methyl laurate and lauric acid as diluents. The experimental results were analyzed using the same reaction rate mechanism as shown in the autoxidation of oleic acid and ethyl oleate, and the following results were obtained;

- (1) In initial period, oxidation rate of methyl oleate was accelerated by adding lauric acid as diluent.
- (2) Oxidation rate of methyl oleate was decrease with increases in concentration of methyl laurate as a diluent.
- (3) Auto-acceleration in hydroperoxide production was observed at the intitial step in using methyl laurate as a diluent.
- (4) The overall rate equation of production of hydroperoxide was represented by the following equation:

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

Three kinds of parameters,  $K_1$ ,  $K_2$  and  $k_d$  in the above equation were obtained experimentally. These values well agreed with the values obtained in the experiment of oxidation for various partial pressure of oxygen.

#### 緒 言

油脂の酸化または加熱による劣化および変成については、古くから食品保存の観点より注目されている。油脂の保存過程においては、空気酸化を主体とした反

応が進行して、栄養上あるいは毒性上の種々の変化がおこる。従って、油脂の保存における安定性を予測するためには、その酸化速度の定量的な検討が必要である。そのため、油脂劣化過程の最終段階までを表す工学的な速度式の確立がのぞまれる。筆者らは、前報において、種々の酸素分圧のガスを用い、反応温度80—120°Cにおいて、オレイン酸、オレイン酸エチルおよ

\*1 宮崎大学工学部

びオレイン酸メチルの酸化速度と、それらの条件で生成した過酸化物の分解速度について測定した。そして、それらの酸およびそのエステルに対する酸化速度を酸またはそのエステルの濃度と吹き込みガス中の酸素分圧の関数として表し、速度式中のパラメーターを反応温度の関数として示した。本報では、吹き込みガスとして空気を用いてオレイン酸メチルの酸化速度を測定し、酸化速度に対するオレイン酸メチル濃度の依存性を検討した。その結果より得られた速度式中のパラメーターの値を前報結果と比較検討してその妥当性について明らかにする。

## 1. 実験方法

実験装置および方法は前報と同様である。反応器は内容積約150mlの円筒状総ガラス製容器で、下部に分散板がとりつけてあり、吹き込みガスを小さい気泡として発生させ、油脂と酸素の反応が、その反応段階を律速として進むように考慮した。また、油脂の酸化反応に対する光の影響を少なくするため、反応容器全体をアルミフイルで包み光を遮断した。吹き込みガスは空気として、吹き込み速度を0.25cm/s以上とした。反応温度は85, 95および105℃に変えて実験を行った。更に、希釈剤を添加した溶液の過酸化物分解速度についても、前報と同様にして測定した。混合溶液中の過酸化物価(POV)は、規定の方法で測定した。

## 2. 実験結果

### 2・1 過酸化物価に及ぼす希釈剤の影響

反応温度を95℃として、希釈剤としてラウリン酸を用いた場合のPOVの経時変化をFig. 1に示す。図中には、ラウリン酸のみの場合の結果も示している。この場合、空気を8時間通しても、POVの値は殆ど変化なく0となっており、ラウリン酸自身は酸化されないことがわかる。純粋なオレイン酸メチルと約10%のラウリン酸を含むオレイン酸メチルとの酸化反応速度を比較すると、初期段階においては、POVの生成速度は希釈剤を添加した方が早くなっている。しかし、ある程度過酸化物が生成すると、その生成速度は、オレイン酸メチル濃度が大きい程大きくなる。すなわち、ラウリン酸を希釈剤として用いた場合、オレイン酸メチルの酸化反応は、オレイン酸メチルの濃度減少とラウリン酸添加による触媒的作用の二つの作用に影響される。すなわち、ラウリン酸がオレイン酸メチルの酸化過程に関与していることになる。

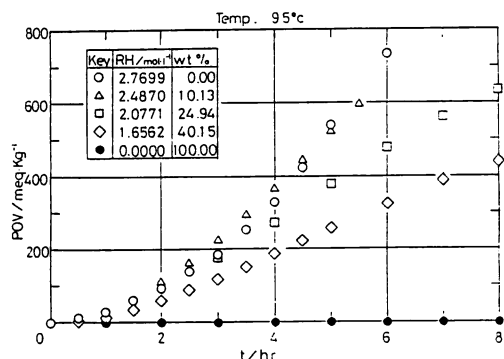


Fig. 1 Effect of concentration of methyl oleate on peroxide value (lauric acid diluent)

反応温度を105℃として、希釈剤として飽和脂肪酸であるラウリン酸メチルを用いた場合のPOVの経時変化をFig. 2に示す。図中には、純ラウリン酸メチルのPOVの経時変化もプロットされているが、ラウリン酸メチル自身は殆ど酸化されないことがわかる。また、ラウリン酸メチルを希釈剤とした場合、ラウリン酸を希釈剤とした時に観察された反応初期の過酸化物生成速度に対する逆転現象は観察されない。この場合には、純粋オレイン酸メチルの酸化反応の場合と同様に、ある程度の過酸化物が生成すると急激に反応が進行するいわゆる自触媒反応の挙動が観察される。過

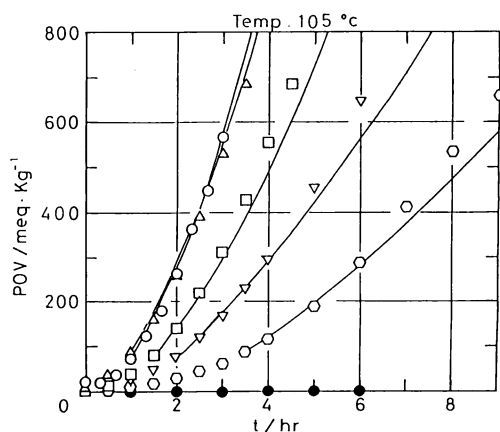


Fig. 2 Effect of concentration of methyl oleate on peroxide value (methyl laurate diluent) at 105℃

酸化物生成速度は、オレイン酸メチルの濃度の上昇とともに大きくなり、誘導期は短くなる。反応温度85および95℃についても同様な実験を行い、その結果をFig. 3およびFig. 4に示す。105℃の場合と同様に、過酸化物の生成速度は、オレイン酸メチルの濃度の増加とともに増加し、その誘導期は減少する。

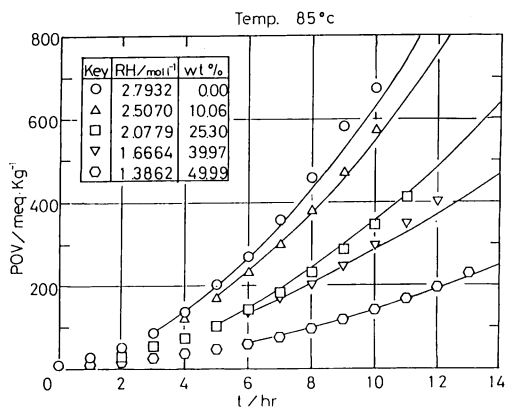


Fig. 3 Effect of concentration of methyl oleate on peroxide value (methyl laurate diluent) at 85°C

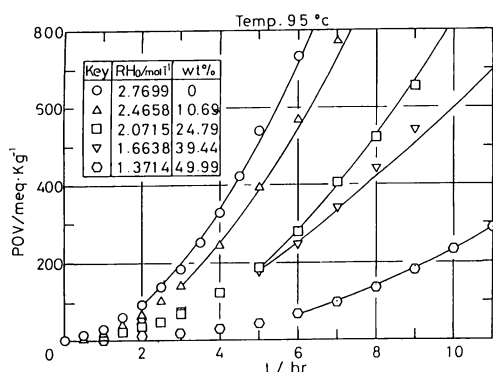


Fig. 4 Effect of concentration of methyl oleate on peroxide value (methyl laurate diluent) at 95°C

2.2 過酸化物の分解速度に及ぼす希釈剤の影響  
酸化反応によって生成された過酸化物は、不安定な物質であり、さらに重合や分解によって消失する。その分解速度は、後述のごとく過酸化物について1次反応であり、純粋オレイン酸メチルのみの場合については、すでにその速度定数について明らかにした。本報においては、希釈剤が存在する場合についての過酸化物分解速度定数について検討した。予め、溶液中に空気を通してある程度の過酸化物を生成させたのち(POVを約200-300程度)、吹き込みガスを超高純度窒素にきりかえる。その時点における過酸化物濃度を $[RO_2H]_0$ 、時間 $t=0$ とすると、 $\log\{[RO_2H]/[RO_2H]_0\}$ と時間 $t$ との関係をFig. 5に示す。これは、純粋オ

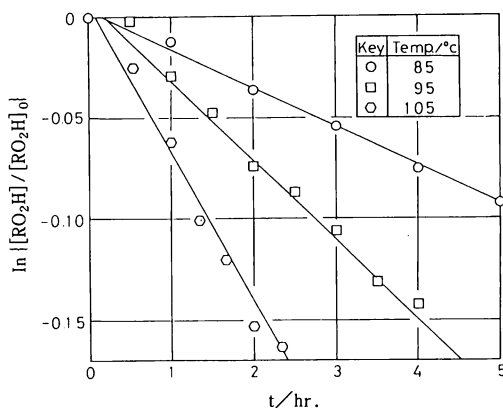


Fig. 5 Relations between  $\ln \{[RO_2H] / [RO_2H]_0\}$  and reaction time  $t$  for pure methyl oleate

レイン酸メチルを用い、反応温度を85、95および105℃とした場合の結果である。 $\log\{[RO_2H]/[RO_2H]_0\}$ は $t$ とともに直線的に減少しており、過酸化物の分解速度が過酸化物濃度について1次反応として表されることをしめしている。Fig. 6には、反応温度85℃とした時、希釈剤を添加したオレイン酸メチル溶液の過酸化物分解速度の実験結果を示す。オレイン酸メチルの重量%を約10、25及び50%とした時の結果を純粋オレイン酸メチルの結果と併せてプロットしている。実験結果は希釈剤の濃度に関係し一本の直線上にプロットされ、過酸化物の分解速度が希釈剤濃度によらないことがわかる。反応温度105℃についても同様に、分解速度が希釈剤の濃度に関係しないという結果がえ

られた。これらの実験結果より1次反応の速度定数を求め、その結果を Fig. 7 に示す。

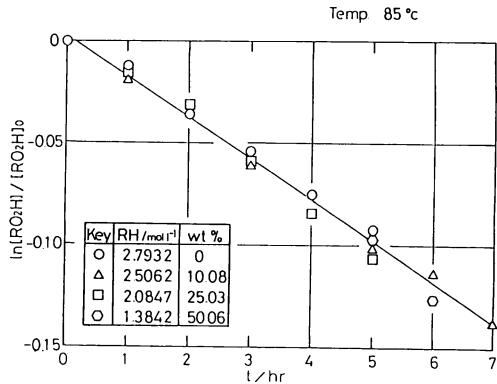


Fig. 6 Relation between  $\ln \{ [RO_2H] / [RO_2H]_0 \}$  and reaction time  $t$  for methyl oleate diluted by methyl laurate

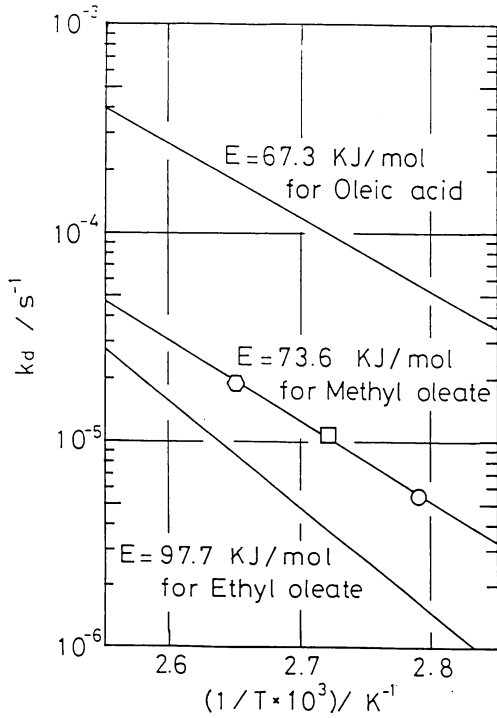


Fig. 7 Arrhenius plots of  $k_d$

### 2・3 オレイン酸メチルとラウリン酸メチルとの混合溶液の密度

過酸化物のモル濃度はその溶液の POV の値を用いて次式によって求められる。

$$[RO_2H] = POV \cdot \rho / 2000 \quad (1)$$

ここで、 $\rho$  は溶液の密度である。温度85, 95および105℃としたときのそれぞれの希釈剤濃度における密度を求めその結果を Fig. 8 に示す。本実験の溶液中の過酸化物濃度はこれらの値を用いて計算した。

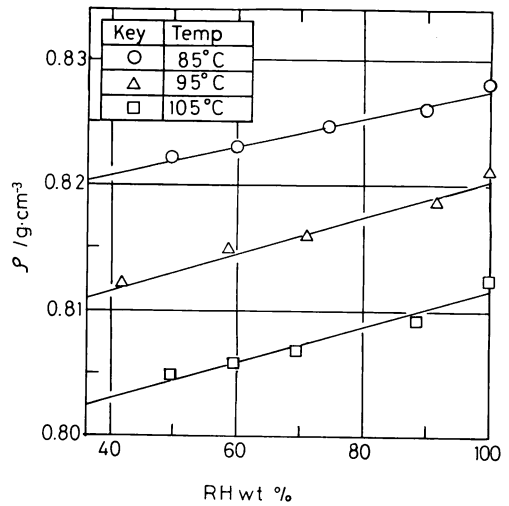


Fig. 8 Densities of the solution of methyl oleate diluted by methyl laurate

### 3 考察

Figs. 3 に示した実験結果から、オレイン酸メチルの酸化反応は自触媒的に進むと考えられる。前報において、純粋オレイン酸、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)自触媒の挙動をする(2)酸素分圧が大きくなると、酸化速度にたいする依存性が小さくなるなどの実験事実を考慮して、次の酸化速度式を導出した。

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

ただし、 $K_0 = (k_1^0 k_2^0 k_3^0 / k_4^0) (1/H)$ ,

$$K_1 = k_3 K_{RH} (k_d f / k_1),$$

$$K_2 = H (k_1^0 / k_2^0) (k_2 + k_3) / k_1$$

また、 $k_i^0$ ,  $k_i$  は前報で示した素反応過程の速度定数であり、 $H$  はヘンリー定数である。

右辺第1項は誘導期の速度を表し、2項および3項はそれぞれ伝播反応期間および分解反応期間の速度を表している。反応初期においては、反応転化率が非常に小さく、過酸化濃度も小さいため、濃度分析精度が悪いため、その領域における定量的解析は困難であった。従って、誘導期を無視できる領域について解析を行う。その場合、反応速度は次式で表せられる。

$$d[R_2OH]/dt = K_1 P_{O_2} / [K_2 / [RH]^2 + P_{O_2} [RO_2H]^{1/2} + k_d [RO_2H]] \quad (3)$$

Eq. 3の右辺第2項は過酸化物の分解速度を表す。この速度は $[RO_2H]$ に比例しており、速度定数は前節ですでもとめている。更に、本実験条件においては、 $[RO_2H] \ll [RH]_0$ であるので、 $(RH)$ は一定とみなされる。この条件を用いて、Eq. 3を変形すれば次式が得られる。

$$[RO_2H]^{1/2} = (K_1 / k_d) P_{O_2} / [K_2 / [RH]^2 + P_{O_2}] \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{k_d t}{2}\right) \right\} \quad (4)$$

ここで、 $P_{O_2}$ は吹き込みガス中の酸素分圧であり、空気を用いた本実験においては一定値である。

吹き込みガスを空気として、希釈剤としてラウリン酸を用いた場合、オレイン酸メチルの酸化反応速度実

験結果を、 $[RO_2H]$ と $\{1 - \exp(-k_d t / 2)\}$ についてプロットしてFig. 9に示す。実測値は上に凸の曲線関係を示し、実験結果がEq. 4であらわせないことがわかる。すなわち、ラウリン酸はオレイン酸の酸化反応に関与しており、希釈剤として使用するには不相当であると思われる。希釈剤としてラウリン酸メチルを用いた場合の実験結果を同様な関係でプロットし、Fig. 10に示す。反応温度を85℃とした時の結果である。

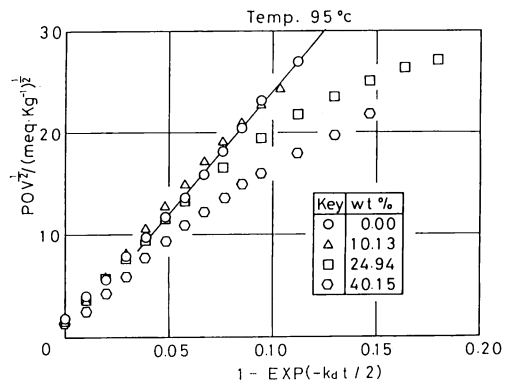


Fig. 9 Plots of  $[POV]^{1/2}$  against  $\{1 - \exp(-k_d t)\}$  for methyl oleate diluted by lauric acid

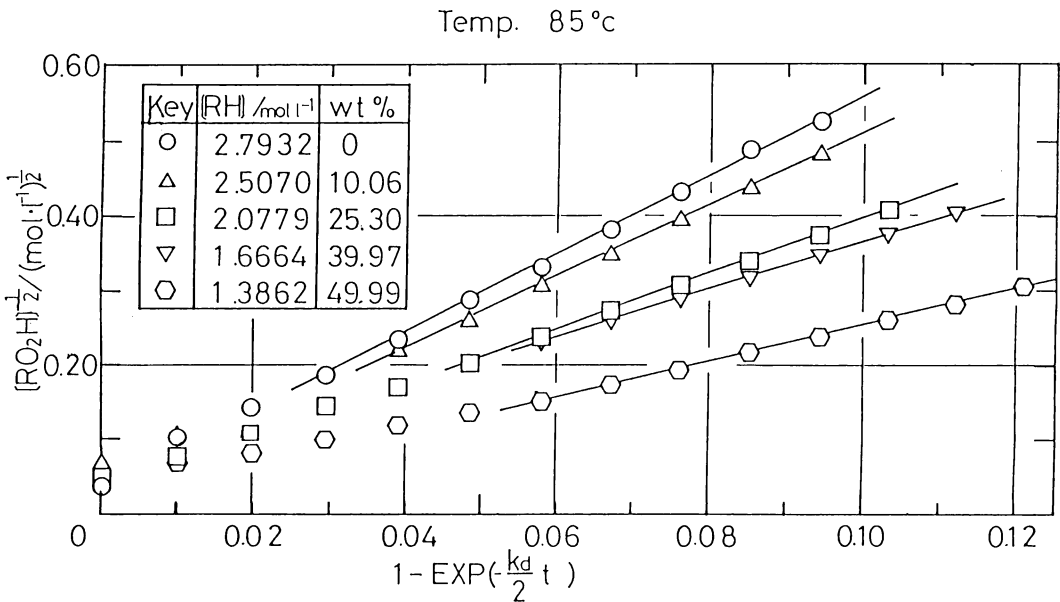


Fig. 10 Plots of  $[RO_2H]^{1/2}$  against  $\{1 - \exp(-k_d t)\}$  for methyl oleate diluted by methyl laurate

実測値は  $t$  がある程度大きくなると、オレイン酸メチルに特有な勾配を持った直線上にプロットされており、 $t$  がある程度以上になると、過酸化物の生成速度は、Eq. 4 によって表されると考えることができる。これらの直線の勾配の値は  $\{K_1/k_d\}P_{O_2}/\{K_2/[RH]_0^2 + P_{O_2}\}$  に等しくなる。従って、それらの値の逆数 (1/S) は

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

で表せられる。それぞれの直線の勾配を求め、その逆数 (1/S) の値を  $1/[RH]_0^2$  に対してプロットし、Fig.11 に示す。実測値はほぼ直線上に乗っており、Eq. 4 によって表せることがわかる。反応温度 95℃ および 105℃ の結果について、同様に整理して、その結果を Fig.11 に示す。いずれの温度についても、ほぼ実測値は直線によって表せることがわかる。これらの直線より得られた勾配とその切片の値を用いて、 $K_1$  および  $K_2$  の値が求められる。それぞれの反応温度におけるそれらの値を  $(1/T)$  に対してプロットして Fig.12 に示す。図中には、純粋オレイン酸メチルを用

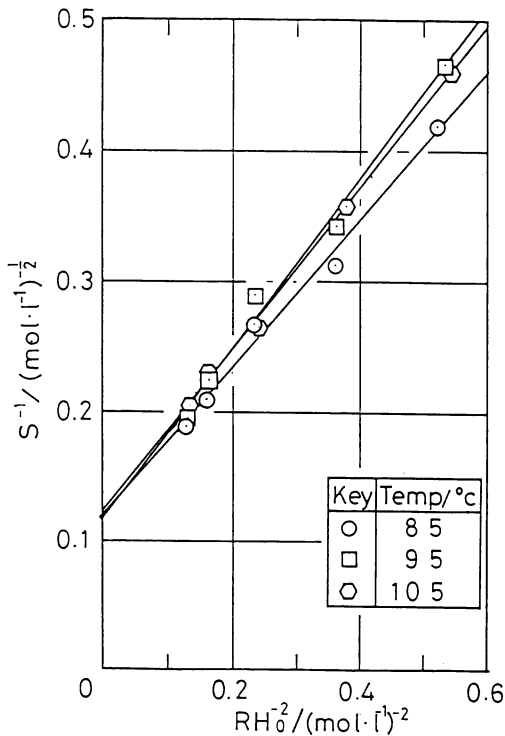


Fig. 11 Plots of (1/S) against  $1/[RH]^2$

いて求めた  $K_1$  および  $K_2$  の値も併記している。二つの異なった方法で求めた定数の値はほぼ等しくなっている。Figs. 2, 3 中の実線はこれらの定数を用いて計算した計算結果である。計算結果は実測値と良く一致しており、ここで求めた速度式によって実験結果が良く説明されることが解る。

結 言

オレイン酸メチルの自動酸化反応を、気泡塔型反応器で行わせた。希釈剤としてラウリン酸またはラウリン酸メチルを用い、反応温度 85, 95 および 105℃、吹き込みガスとして空気を用いて、種々のオレイン酸メチル濃度における過酸化物の生成速度を測定した。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の酸化反応速度に対する吹き込みガス中の酸素分圧の依存性の検討の際に提案した自動酸化反応機構モデルで解析した。過酸化物生成速度式は次式によって表される。

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

オレイン酸メチルの濃度を種々変化させて行った過酸化物生成速度結果を用いて、この速度式のパラメータを決定した。得られたパラメータの値は、先に、酸素

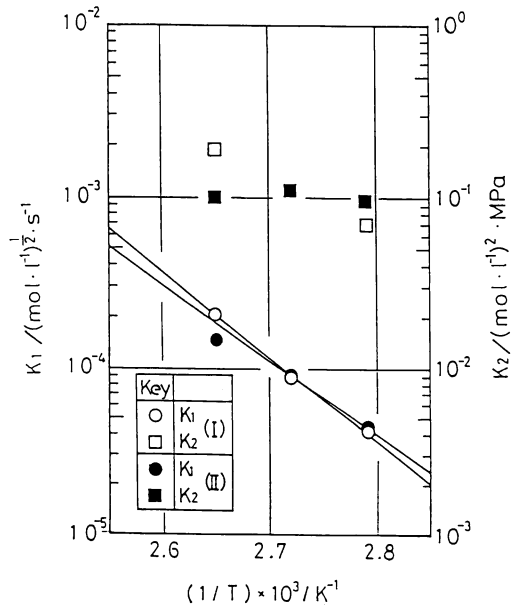


Fig. 12 Arrhenius plots of  $K_1$  and  $K_2$  for methyl oleate

分圧を種々変化させて求めた値とほぼ等しいことがわかった。すなわち、酸素分圧または被酸化物濃度の過酸化物生成速度におよぼす影響を検討した結果、同じ結論が得られた。また、この速度式より求めた過酸化物の経時変化は広い操作範囲において実験結果と一致しており、速度式が希釈剤を添加したオレイン酸メチルの自動酸化速度についてもよく適応できることがわかった。

## Nomenclature

|             |  |         |
|-------------|--|---------|
| H           | ; Henry constant                             | [-]     |
| K           | ; Kinetic constant                           |         |
| k           | ; rate constant for elementary reactions     |         |
| $P_{O_2}$   | ; oxygen partial pressure                    | [MPa]   |
| [RH]        | ; concentration of methyl oleate             | [mol/l] |
| [ $RO_2H$ ] | ; concentration of peroxide of methyl oleate | [mol/l] |