

自動酸化による食品油脂の劣化 (第1報) オレイン酸の自動酸化における過酸化 物及び重合物の生成速度

幡手泰雄・舐 浩*・碓 醇

(受理 昭和59年5月31日)

DEGRADATION OF FATS AND OILS BY AUTOXIDATION I. PRODUCTION RATES OF PEROXIDES AND POLYMERS IN THE AUTOXIDATION OF OLEIC ACID

Yasuo HATATE, Hiroshi FURE and Atsushi IKARI

The degradation of fats and oils by autoxidation is characterized by the production of peroxides and polymers. In this study, the autoxidation of oleic acid - a main constituent fatty acid of lipids - was studied as a first step of our kinetic research on the autoxidation of lipids.

It was carried out in the following experimental conditions: Reaction temperatures were 40, 100, 125, 150, and 180 °C using pure oleic acid as the liquid and air as the gas feed, oxygen volume fractions in gas feed (atmospheric pressure) were 0.0, 0.026, 0.051, 0.11, 0.21, 0.50, and 1.0 [-] using pure oleic acid at 125 °C, and initial oleic acid volume fractions in liquid were 0.25, 0.50, and 1.0 [-] diluted with tetralin or chlorobenzene using air as gas feed at 125 °C.

Production rates of peroxides and polymers were determined to obtain the following results :

(1) Peroxides are primary products of autoxidation, but unstable at high temperatures, therefore they accumulate with greater ease at lower temperatures, reaching a maximum value of 800 meq/kg at 40 °C. At 180 °C, they rarely formed.

(2) Higher production rates of peroxides were observed at higher oxygen partial pressures.

(3) It has been suggested that polymerization is initiated by radicals from the decomposition of peroxides.

(4) In the autoxidation with air bubbling, the initial conversion rate of monomer to polymers is described in the temperature range of 40 to 180 °C in the following equation :

$$\frac{dX}{dt} = 0.653 \times 10^4 \exp\left(-\frac{52.5 \times 10^3}{RT}\right) \quad \text{percent/s}$$

where X is conversion [-], t is time [s], R is gas constant (8.314 J/mol·deg) and T is temperature [K].

(5) A higher production rate of polymers but a lower polymerization degree was observed at higher oxygen partial pressures.

緒 言

食品油脂の劣化は戻り臭や変敗臭を生じる事で察知されるが、いわゆる油脂劣化の毒性は過酸化物や重合物の生成に起因している¹⁾。これらの生成速度を知る事は油脂の毒性を定量的に把握する上で極めて重要で

ある。一般に、油脂を空気と接触させた状態に保つと、低温度域(大体 50 °C 以下)と高温度域(大体 150 °C 以上)では自動酸化の生成物に顕著な違いが認められる。すなわち、前者では過酸化物の自触的な蓄積が継続的に観察されるが、後者では過酸化物はほとんど検

* 京セラ(株)

出されず、短期間に多量の重合物が認められる。このような油脂自動酸化の特徴は、本来同一の素反応過程で説明されるべきであり、またこの事が明らかになれば、反応環境に応じた酸化生成物の生成速度の予測が可能になると考えられる。現在までの油脂の自動酸化に対する多数の研究は生成物の同定やその生成メカニズムの推定に関しては詳細であるが^{2,3)}、速度論的立場からは余り行われていない。実際に油脂劣化の最終段階までを表示し得る速度式(工学的速度式)の確立が望まれる。

本研究では、上述した工学的速度式を得る第一段階として、植物油脂中最も多量に含まれている構成脂肪酸であるオレイン酸を取り上げ、速度論的考察に耐えられる自動酸化の基礎的データを得る事を目的として過酸化物や重合物の生成速度に及ぼす種々の反応条件の影響を検討した。すなわち、反応温度 40~180 °C、酸素分圧 0~1 atm (全圧 = 1 atm) 及びオレイン酸初濃度 25~100 vol % の範囲で、自動酸化反応を長期間にわたって行い、過酸化物価、ヨウ素価、カルボニル価、酸価及び二量体や重合体を定量した。

1. 実験

1-1 試薬

オレイン酸は市販一級品をそのまま、または素系気流中減圧蒸留して使用した。希釈溶媒として使用したテトラリン及びクロロベンゼンは市販特級品をそのまま使用した。

1-2 実験装置及び操作

A. 反応温度 40 °C の場合 約 200 ml のオレイン酸を仕込んだ 300 ml 褐色三角フラスコ中で自動酸化反応を行わせた。すなわち、この三角フラスコを 40 °C の恒温槽に浸し、シリカゲル管で乾燥した空気を先端を細く絞ったガラス管を通してオレイン酸に吹き込む事によって自動酸化を行った。7~14 日間隔で 1~2 ml の試料を採取し、1-3 で述べる試験法及びゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC 法) により、過酸化物価 (POV)、カルボニル価 (CV)、ヨウ素価 (IV)、酸価 (AV) 及びオレイン酸単量体転化率 (すなわち、重合体生成量) を定量した。

B. 反応温度 100 °C 以上の場合 実験装置を Fig. 1 に示す。約 600 ml スケールの反応装置⑫を使

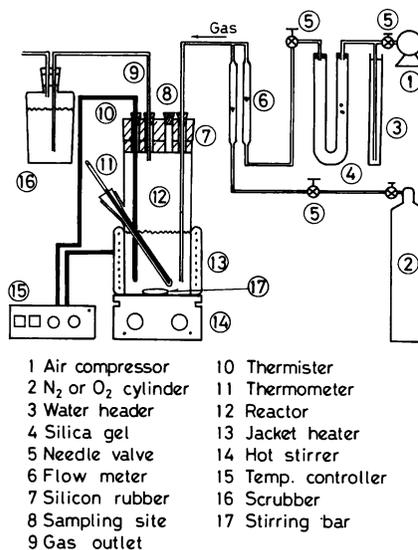


Fig. 1 Experimental apparatus

用した。反応器は底部からホットスターラー⑭により攪拌加熱され、側面よりジャケット式マントルヒーター⑬により温度制御できるようにした。できるだけ短時間で設定温度まで反応液の温度を上昇させるため、設定温度まではガスバーナーを用いて反応器を強熱し、設定温度達成後、速かに反応器をホットスターラー上にセットし、設定温度に保った。この時刻をゼロとして、乾燥空気の吹き込みをガラスフィルター或いは先端を細く絞ったガラスノズルを通して、15~45 l/h の流速で開始した。

試料は所定時間ごとに採取口⑧からピペットを差し入れる事によって採取し、次に述べる分析法によって POV, CV, IV, AV 及び単量体転化率を定量した。

オレイン酸初濃度を変化させる実験では、希釈溶媒として自動酸化活性の高いテトラリンと活性の低いクロロベンゼンを用い、これらの溶媒であらかじめ所定の初濃度に調整し、上記と同様の操作を行った。また、酸素分圧を変化させる実験では、酸素分圧は空気と純窒素または空気と純酸素の混合比を変化させる事により調整した。

1-3 分析方法

(1)過酸化物価 (POV), (2)カルボニル価 (CV), (3)ヨウ素価 (IV) 及び(4)酸価 (AV) は規定の方法⁴⁾に基づき、それぞれ 0.15, 0.1, 0.05 及び 0.2 g 程度の

少量の試料について定量分析を行った⁵⁾。

(5) オレイン酸単量体転化率 高速液体クロマトグラフ（東洋ソーダ(株)製 HLC-802UR）を利用し、ゲルパーミューションクロマトグラフィー（GPC法）により以下述べる解析法で単量体転化率を求めた。オレイン酸の自動酸化過程の進行に伴い、一般に Fig. 2 のような GPC チャートが得られる。単量体のピークを A、2 量体及び 3 量体以上のピークをそれぞれ B 及び C とすれば、転化率は (B+C)/(A+B+C) で求められる。但し、A, B, C はそれぞれの面積である。

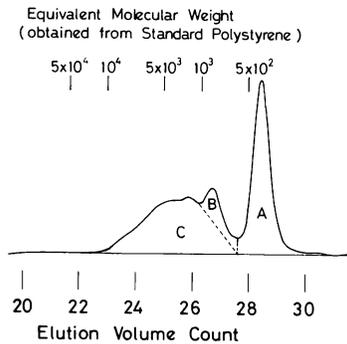


Fig. 2 Representative GPC chart (after 26 hrs at 125 °C, pure oleic acid, air bubbling)

2. 実験結果及び考察

実験条件を Table 1 に示す。表に示しているように、操作条件として、自動酸化速度に最も影響を与えられとされる反応温度、吹き込みガスの酸素分圧及びオレイン酸初濃度の 3 種類を選んだ。表中、Run No. の欄の*印はオレイン酸を窒素気流中減圧蒸留し

Table 1 Experimental conditions

Run No.	Temp. [K]	O ₂ vol. fraction in feed gas	Initial vol. fraction of oleic acid	Solvent	
4, 5	313	0.21	1.0	non-solvent	
2, 20*	373				
3, 8, 14*, 18*	398				
6	423				
7	453				
13*	398				0.00
15*					0.026
12		0.05			
11		0.11			
16*	0.5	0.5	Tetralin		
17*	1.0				
9	0.21			0.25	
10				0.25	
19*		0.5			
22*			0.25	Chlorobenzene Chlorobenzene	

1) * denotes that oleic acid was distilled in a vacuum before used.
2) Gas feed rate is fixed in the range of 15~45 l/h.

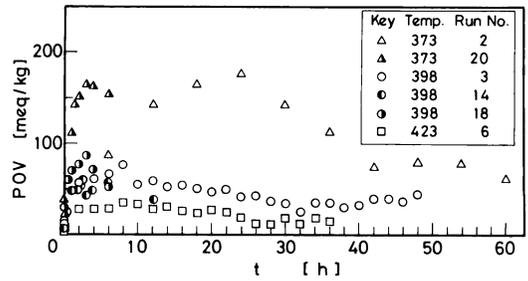


Fig. 3 a Effect of temperature on peroxide value

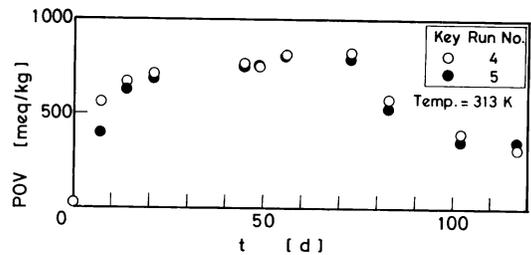


Fig. 3 b Time-dependency of peroxide value at 40 °C

て精製、窒素雰囲気下で貯蔵したものを使用した事をあらわしている。以下、これらの条件の自動酸化反応速度に及ぼす影響について、順に検討する。

2-1 オレイン酸の自動酸化に及ぼす温度の影響

a. 過酸化物の生成速度

Fig. 3 に、POV の経時変化を各温度について示す。オレイン酸の自動酸化による第一次生成物の主生成物としては、二重結合のアリル位の水素引き抜きに起因する 4 種類のアリルヒドロペルオキシドが考えられ、副生成物として、二重結合への付加によるエポキシドが考えられる⁶⁾。過酸化物は分解し易い為に測定される POV は生成量から分解した量を差し引いたものとなる。したがって、比較的過酸化物が安定な低温域程、過酸化物生成量（蓄積量）が大きい事がわかる。過酸化物は第一次生成物であり、それ自身分解し、ラジカルを発生すると考えられ、中間生成物とみなせるものである為に、40 °C の測定結果でも POV 800 meq/kg を最高に POV は低下する傾向が認められる。

b. 重合物の生成速度

Fig. 4 に、単量体転化率の経時変化を各温度につ

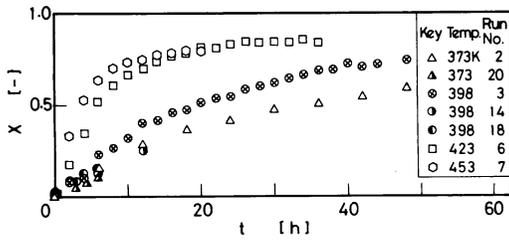


Fig. 4 a Effect of temperature on monomer conversion

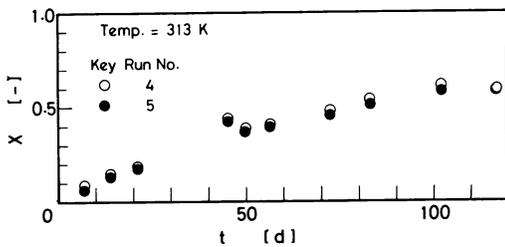


Fig. 4 b Time-dependency of monomer conversion at 40 °C

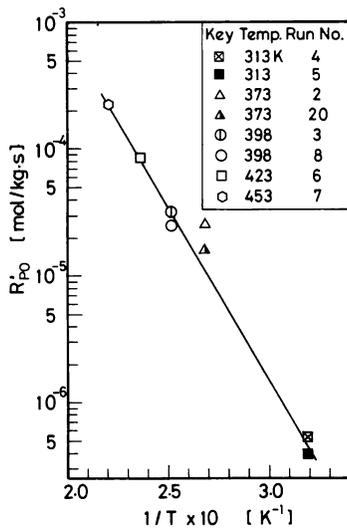


Fig. 5 Arrhenius plot for initial production rates of polymers

いて示す。Fig. 5 に、単位質量当りの重合物初期生成速度 R'_p [mol/kg·s] と温度との関係をアレニウスプロットで示す。図から明らかなように温度 40~180 °C の範囲で R'_p は活性化エネルギー 52.5 kJ/mol

を持つアレニウスの関係をほぼ満足している。したがって、本実験条件下——すなわち、充分な空気が反応系に供給されており、系が気相から液相への酸素移動速度律速ではないとみなせる条件下——では、単量体の重合物への転化速度は次式であらわされる事がわかる。

$$\frac{dX}{dt} = 0.653 \times 10^4 \exp\left(-\frac{52.5 \times 10^3}{RT}\right) \text{ percent/s} \quad (1)$$

重合物は過酸化物の分解によるラジカル発生を開始反応として生成する 2 次生成物と考えられ、重合物の生成速度はラジカルの発生速度すなわち過酸化物の生成(分解)速度が大きい程大きい。Fig. 5 に見られるような温度上昇に伴う重合物の生成速度の大きな上昇はかなりの程度、これに起因している。また、Fig. 6 にヨウ素価の経時変化を各温度について示した。この図は Fig. 4 と極めて良い相関があり、重合物の生成は主として単量体の二重結合へのラジカル付加反応による事がわかる。一般のラジカル重合反応における生長反応過程の活性化エネルギーは大体 32 kJ/mol であり、温度上昇に伴う重合速度の増大の主要な原因として、過酸化物の分解速度の増大の外にラジカル付加反応速度の増大も考慮すべきであろう。

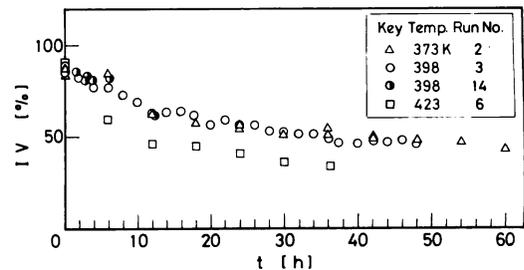


Fig. 6 a Effect of temperature on iodine value

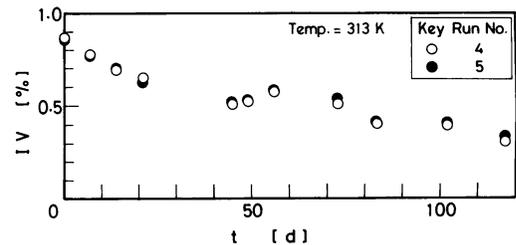


Fig. 6 b Time-dependency of iodine value at 40 °C

c. カルボニル価及び酸価

Fig. 7 にカルボニル価の経時変化を各温度について示す。この図から、カルボニル化合物は反応初期の段階でほとんど蓄積され、次に漸増或いは一定になる事がわかる。カルボニル価は試料中のアルデヒドやケトンに含まれるカルボニル基（カルボン酸、エステル、尿素、キノン中のカルボニル基は含まない）の重量パーセントを表わすものであり、低分子量のケトンやアルデヒドに起因するといわれる酸敗した油脂の臭味の定量に利用される重要な値であり⁴⁾、本研究で得られた実験結果が劣化油の臭味を示しているとするれば興味深い結果と言える。カルボニル価は過酸化価値と同様に生成速度と消滅速度との差によって決まってくると考えられる。カルボニル価は低温で高く、温度が上昇するに従い減少し、さらに温度を上昇させると再び増加する傾向にある。これは、低温度域では生成したアルデヒド類が比較的安定であり、高温温度域ではアルデヒド類の生成速度がかなり大きくなる為と考えられる。

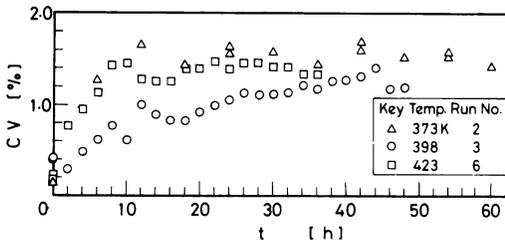


Fig. 7 a Effect of temperature on carbonyl value

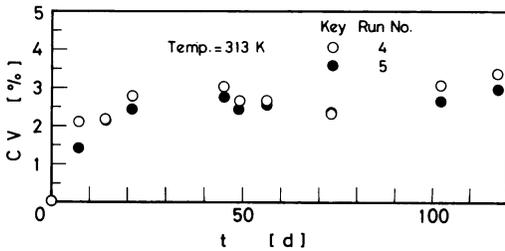


Fig. 7 b Time-dependency of carbonyl value at 40 °C

Fig. 8 に酸価の経時変化を各温度について示す。この場合には、温度が高い程酸価の減少速度が大きくなっており、初期の段階ではカルボキシル基の消失反応のみが重要である事を示唆している。Fig. 9 に初期における酸価の減少速度 $(-d(AV)/dt)_0$ に対するア

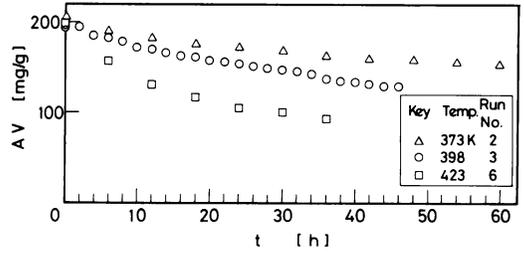


Fig. 8 a Effect temperature on acid value

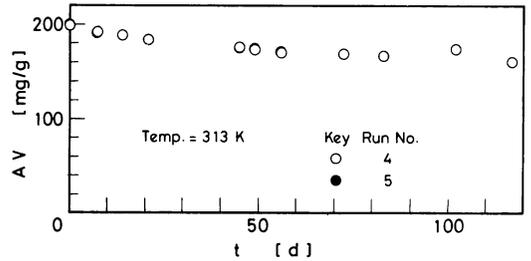


Fig. 8 b Time-dependency of acid value at 40 °C

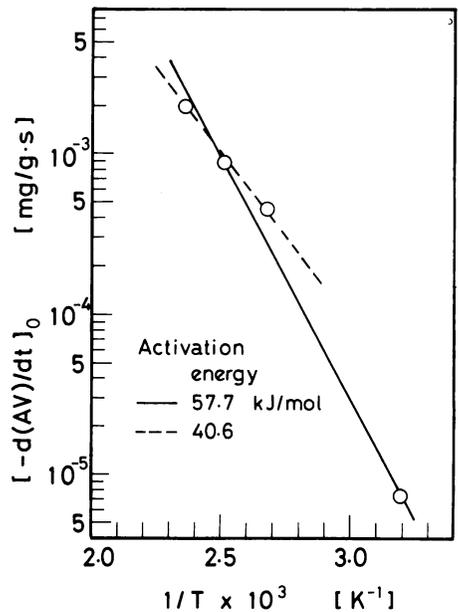


Fig. 9 Arrhenius plot for initial decreasing rate of acid value

レニウスプロットを示す。図中、実線で示したように、40 °C から 150 °C の間で大体直線関係が成立しており、この場合、活性化エネルギーは 57.7 kJ/mol である。また、点線で示したように、100 ~ 150 °C の間だけを

考えると活性化エネルギーは 40.6 kJ/mol となる。酸価の減少速度をカルボニル基を失う単量体の転化速度 (パーセント/s) に直すと、125 °C で 4.33×10^{-4} percent/s の転化速度を得る。一方、単量体の 125 °C での転化速度は 8.49×10^{-4} percent/s であり、両者の活性化エネルギーには余り差がないので、実験条件下ではカルボキシル基の失活速度は重合速度の約半分である事がわかる。

2-2 オレイン酸の自動酸化に及ぼす酸素分圧の影響

a. 過酸化物の生成速度

Fig. 10 に、大気圧下で酸素の容積分率を 0~100 % の範囲で変化させた場合の過酸化物の経時変化を示す。酸素分圧はそれぞれの容積分率に 101.3 kPa (= 1 atm) を掛けたものと考えて良い。図から酸素分圧は過酸化物生成と極めて深い関係があり、酸素分圧が高い程過酸化物生成速度が大きいことがわかる。先にも述べたように、POV は過酸化物の生成速度のみならず、過酸化物が不安定なためその消滅速度にも依存している。また、次の図で明らかのように、同じ反応時間でも酸素分圧によって反応液中の重合物の含有率に差があるために、POV と酸素分圧との関係を定量化する事は今の所困難である。重合物の含有率が高くなれば POV の値は小さくなる傾向にある。

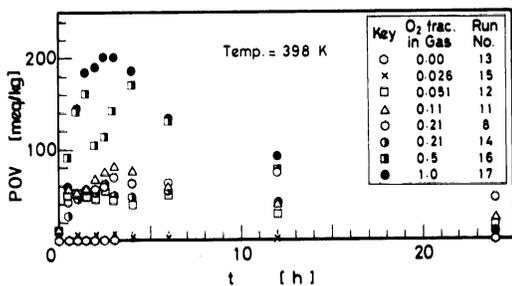


Fig. 10 Effect of oxygen partial pressure on peroxide value

b. 重合物の生成速度

Fig. 11 に、単量体転化率の経時変化を、供給気体中の種々の酸素含有率について示す。POV と同様に、この場合にも酸素分圧の影響は極めて大きく、重合物の生成速度は酸素分圧が大きい程大きい事がわかる。酸素の全く存在しない Run No. 13 の実験では 120 hrs 後でも重合物の生成は認められなかった。この事実は、

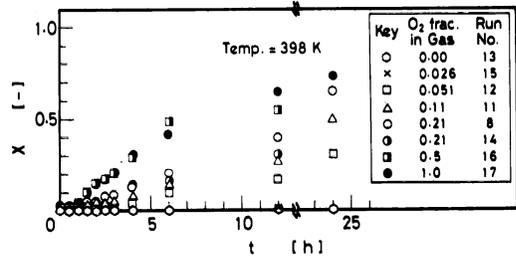


Fig. 11 Effect of oxygen partial pressure on monomer conversion

重合物の生成が過酸化物の分解により生じたラジカルに起因している事を示している。先に指摘した通り、本実験で生成した重合物は通常のラジカル重合によるものと考えられる。ここでは数値として示していないが、得られた GPC のチャートから、酸素分圧の低い実験で得た重合物と酸素分圧の高い実験で得た重合物との間には重合物の重合度に大きな差が認められる。すなわち、酸素分圧が高い程より低重合度の重合物が得られている事がわかる。これは、一般のラジカル重合で、過酸化物の濃度が高い程、重合速度は大きいを得られる重合物の重合度が低くなる事と一致している。Fig. 12 にヨウ素価の経時変化を種々の酸素分圧

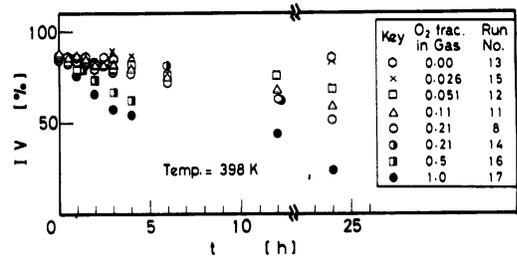


Fig. 12 Effect of oxygen partial pressure on iodine value

に対して示す。先の Figs. 4 と 6 の場合と同様に、重合物の生成とヨウ素価の減少には良い相関が認められ、重合物の生成が二重結合へのラジカル付加反応による事を示している。

c. カルボニル価及び酸価

Fig. 13 にカルボニル価の経時変化を各酸素濃度について示す。ここで、図中の * 印と * 印の付いていないデータの間には初期のカルボニル価に大きな違いが認められる。これは、両者の試薬の製造ロット番号が異なる為と考えられるが、試薬の精製法についてさらに検討する必要がある。他の測定値 (POV, AV,

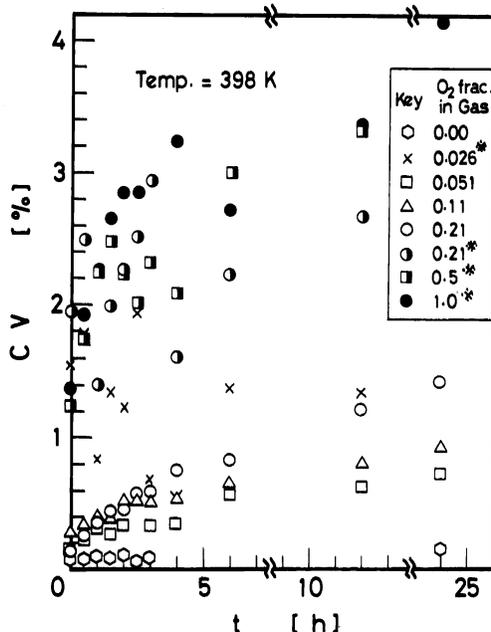


Fig. 13 Effect of oxygen partial pressure on carbonyl value

IV) では両者にほとんど差が認められない事から、試薬の保存中には低分子量のアルデヒドやケトンの生成に注意し、また精製に際してはそれらを除去する方策を考える必要がある。図中、データ（特に、*印のデータ）にはかなりのばらつきが認められるが、カルボニル化合物は酸素分圧の増大と共に増加する事は明瞭に読み取れる。これは、これらのカルボニル化合物が過酸化物の分解により生じた事を示している。

Fig. 14 に、酸価の経時変化を種々の酸素濃度について示す。酸価の減少速度は酸素分圧と共に増大する傾向にあるが、酸素分率 0.21 以上ではほぼ一定値に達しており、それ以上酸素濃度を上げて AV は増加しない事を示している。これについて、次のよう

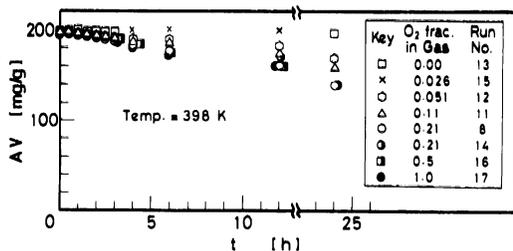


Fig. 14 Effect of oxygen partial pressure on acid value

な 2 つの理由が考えられる。すなわち、(1) 活性なカルボキシル基の指標と言える AV は前述した様に、重合物の生成量とある相関が見出せる。しかしながら、そのような相関は生成した重合物の分子量に大きな差がない場合に限定されるであろう。酸素分圧が高いと、低分子量の重合物が生成しており、カルボキシル基の失活の度合いが、他の場合に比べて小さい事、及び(2) 酸素分圧が高い為に、過酸化物、カルボニル化合物を経由した遊離脂肪酸の生成速度が増大した為と考えられる。

2-3 オレイン酸の自動酸化に及ぼす溶媒の影響

a. 過酸化物の生成速度

Fig. 15 a 及び Fig. 15 b に、溶媒としてそれぞれテトラリン及びクロロベンゼンを使用した場合の過酸化物価の経時変化を示す。一般に、テトラリンは活性溶媒、クロロベンゼンは不活性溶媒といわれるが、それは POV の測定値に明瞭にあらわれている。すなわち、テトラリンはそれ自体が自動酸化を受け易い物質であるため、テトラリンの容積分率と共に POV が増大するのに対し、クロロベンゼンの場合は逆の結果を示している。

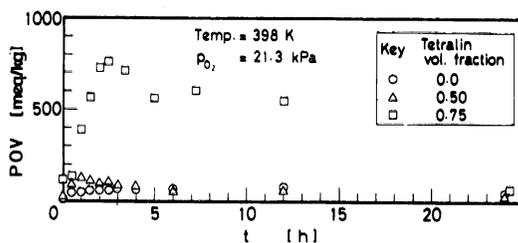


Fig. 15 a Effect of initial monomer concentration on peroxide value using tetralin as a diluent

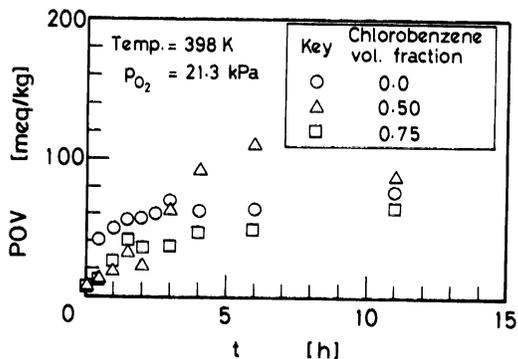


Fig. 15 b Effect of initial monomer concentration on peroxide value using chlorobenzene as a diluent

b. 重合物の生成速度

Fig. 16 a 及び Fig. 16 b に溶媒としてそれぞれテトラリン及びクロロベンゼンを使用した場合の単量体転化率の経時変化を示す。いずれの場合も、溶媒で希釈した場合に、単量体から重合体への転化速度が小さくなる事を示している。このように、見かけ上反応次数が1次ではなく2次或いはそれ以上になる原因を明らかにするためには、溶媒の重合速度や POV に対する効果をより明確にし、さらに検討を続ける必要がある。

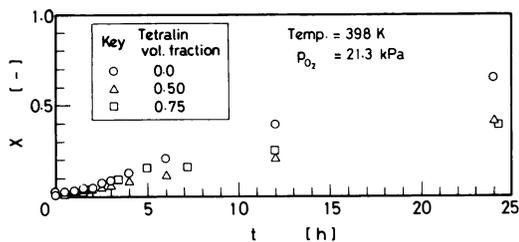


Fig. 16 a Effect of initial monomer concentration on monomer conversion using tetralin as a diluent

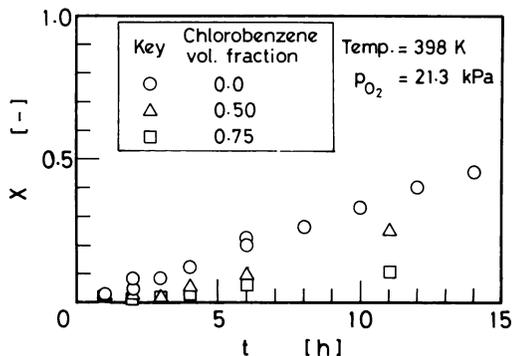


Fig. 16 b Effect of initial monomer concentration on monomer conversion using chlorobenzene as a diluent

結 言

油脂の主要な構成脂肪酸であるオレイン酸の自動酸化反応を反応律速条件下、種々の温度、酸素分圧及び溶媒で行い、主として過酸化物和重合物の生成について研究し、以下の結果を得た。

(1) 過酸化物は時間と共に蓄積し、極値を持った後、減少していく。高温域では分解速度が大きい為、過

酸化物はほとんど認められない。酸素分圧が高い程、過酸化物の生成速度は大きくなる。

(2) 重合物は過酸化物の分解によるラジカル発生に始まるラジカル重合によって生成される。空気による自動酸化反応による単量体から重合体への初期転化速度は温度 40℃ から 180℃ の範囲で次式であらわされることがわかった。

$$\frac{dX}{dt} = 0.653 \times 10^4 \exp\left(-\frac{52.5 \times 10^3}{RT}\right) \text{ percent/s}$$

(3) 酸素分圧が高い程、重合物の生成速度は大きくなるが、生成重合物の重合度は低下する。

謝 辞

本研究を推進するに当り、適切な助言をいただいた九州大学農学部、中村孝及び幡手英雄の両博士に感謝の意を表します。

Nomenclature

AV = acid value	[mg/g]
CV = carbonyl value	[wt %]
IV = iodine value	[wt %]
POV = peroxide value	[meq/kg]
P_{O_2} = partial pressure of oxygen	[kPa]
R = gas constant	[J/mol·deg]
T = temperature	[K]
t = time	[h or d]
X = monomer conversion	[-]

Literature cited

- 1) 松尾 登, 油化学, 25 (11) 743 (1976)
- 2) 中村 孝, 豊水正道, *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, 41 (1) 59 (1975)
- 3) E. N. Frankel "Autoxidation in Food and Biological System" edited by M. G. Simic and M. Karel, Plenum Press, New York (1980)
- 4) 日本油化学協会編 "油化学便覧" 丸善 (1971)
- 5) 触 浩, 鹿児島大学卒業論文 (1984)
- 6) W. E. Neff, E. N. Frankel, C. R. Scholfield and D. Weisleder, *Lipids*, 13 (6) 415 (1978)