

9. Саматов У. Я., Александров А. Л., Ахунов И. Р. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, № 10, с. 2254.
10. Рэмсен Э. Н. — Начало современной химии. Л., Химия, 1989, 784 с.
11. Пальм В. А. — Основы количественной теории органических реакций. Л., Химия 1977, 359 с.
12. Пестерев В. И., Агашкин О. В. — ЖПС, 1988, т. 49, № 2, с. 278.
13. Царевский Н. А., Царевская М. Н. — ЖФХ, 1979, т. 53, № 8, с. 1967.

Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 427—431 (1990 г.)

УДК 541.127

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Р. Л. ВАРДАНЯН, Г. В. ПАРСЯН, Р. В. КАЗАРЯН и С. П. КУДИНОВА

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «РЕАХРОМ», Ереван
Краснодарский политехнический институт

Поступило 5 VI 1989

Изучены закономерности окисления растительных масел в хлорбензоле. Определены концентрации токоферолов в исходных маслах, а также значения параметров окисляемости ($[M] \cdot k_2 / \sqrt{k_3}$) и температурной зависимости скорости зарождения цепей и окисления в аррениусовых координатах.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Сроки годности растительных масел во многом зависят от наличия в них природных антиоксидантов (токоферолов) и от скорости их окисления. Естественно, что концентрации ингибиторов будут разными в различных маслах, полученных по той или иной технологии и имеющих различную степень чистоты. По той же причине окисляемости этих продуктов могут сильно отличаться друг от друга.

Целью настоящей работы являлось определение концентрации ингибиторов в растительных маслах, изучение кинетических закономерностей окисления, определение стехиометрических коэффициентов ингибирования ряда фенолов в процессе окисления этих веществ и установление механизма генерирования радикалов в исследуемых системах.

Объектами исследования были подсолнечное рафинированное высокоолеиновое (ПРМ), подсолнечное дезодорированное (ПЛМ) и кукурузное дезодорированное (КДМ) масла. Опыты по окислению проводили на манометрической установке с автоматической регулировкой давления [1], в интервале температур 333—383 К. В качестве растворителя использовали хлорбензол. Иницирование осуществляли азоди-изобутиронитрилом (АИБН, $k_p = 10^{15} \exp(-127280/RT)$ [2], здесь и далее энергия активации в Дж). Способы очистки АИБН, хлорбензола и фенолов описаны в [3].

Концентрацию природных антиоксидантов в растительных маслах определяли из данных по иницированному окислению с использованием уравнения [4]:

$$\tau = f \cdot [InH] / V_i, \quad (1)$$

где τ — период индукции поглощения кислорода, V_i — скорость иницирования; $[\text{InH}]$ — концентрация ингибитора, f — стехиометрический коэффициент ингибирования.

На рис. 1а представлены кинетические кривые поглощения кислорода иницированного окисления ПРМ. Видно, что наблюдаются четко выраженные периоды индукции, которые спрямляются (рис. б)

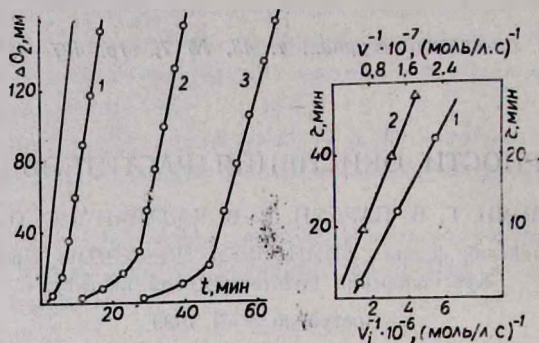


Рис. 1. а) Кинетические кривые поглощения кислорода ПРМ (50 об. $\%$ в хлорбензоле) при $V_i = 6,7 \cdot 10^{-7}$ (1); $3 \cdot 10^{-7}$ (2) и $1,8 \cdot 10^{-7}$ (3) моль/л·с. б) Зависимость периодов индукции окисления ПРМ от скорости иницирования при $[\text{ПРМ}] = 50$ об. $\%$ в хлорбензоле (1) и 12,5 об. $\%$ в кумоле (2), $T = 348$ К.

в координатах уравнения (1). Наклон этой прямой характеризуется концентрацией ингибитора ($f \cdot [\text{InH}]$). Аналогичные зависимости были получены для остальных изученных масел. Выяснилось, что во всех маслах содержатся ингибиторы, концентрации которых приведены в таблице. При расчете $[\text{InH}]$ предполагалось, что для токоферолов $f = 2$. Обнаруженные концентрации ингибиторов совпадают с результатами работы [5]. Количество ингибиторов в маслах определялось также по иницированному окислению кумола в присутствии небольших количеств масел. Обнаружено, что окисление кумола в присутствии растительного масла протекает с периодом индукции, величина которого растет с ростом концентрации масла и уменьшается с увеличением скорости иницирования (рис. 1б, прямая 2). Измеренные этим способом концентрации ингибиторов приведены в таблице. Как видно, значения $[\text{InH}]$, измеренные методом непосредственного окисления масел (МОМ), примерно в 1,5 раза больше, чем измеренные методом окисления кумола (МОК). Этот факт мы объясняем уменьшением константы скорости иницирования (k_i) АИБН при переходе от раствора кумола к раствору масла. k_i для АИБН были измерены по периодам индукции иницированного окисления очищенных от природных ингибиторов ПРМ и кумола в присутствии α -нафтола. Выяснилось, что в действительности значение k_i в кумоле ($8,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$) примерно в 1,5 раза больше, чем в масле ($6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$).

С целью определения окисляемости (отношение констант скоростей реакций продолжения $\text{RO}_2 + \text{M} \xrightarrow{k_3}$ и обрыва $\text{RO}_2 + \text{RO}_2 \xrightarrow{k_8}$

целей) и кинетических закономерностей окисления природных масел опыты проводились с образцами, предварительно очищенными от ингибиторов. Оказалось, что скорости поглощения кислорода при инициированном окислении исследованных веществ описываются уравнением

$$V_{O_2} = \frac{k_2}{V k_0} [M] (V_i + V_{i0})^{1/2}, \quad (2)$$

где $k_2/\sqrt{k_0}$ — параметр окисляемости, $[M]$ — концентрация растительного масла, V_{i0} — скорость образования первичных радикалов по реакции $[M]$ с кислородом. Растительное масло представляет собой смесь пяти и более компонентов и, по существу, мы имеем дело с окислением не индивидуального вещества, а многокомпонентной смеси, поэтому в уравнении (2) отношения $k_2/\sqrt{k_0}$ и $[M]$ являются эффективными величинами. По этой же причине за меру окисляемости принимали произведение $(k_2/\sqrt{k_0} \cdot [M])_{эф.}$. Значения при 348 К,

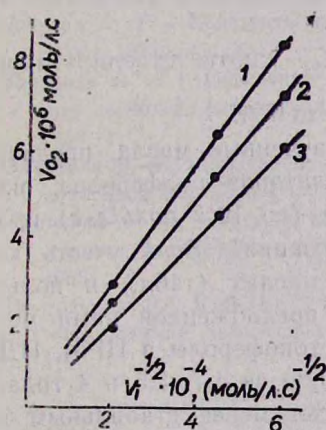


Рис. 2. Зависимость скорости поглощения кислорода, окисляющегося ПРМ (1), ПДМ (2) и КДМ (3), от скорости инициирования. Концентрация масла 50 об. % в хлорбензоле, 348 К.

Таблица
Концентрации ингибиторов (токоферолов) в растительных маслах и значения параметров их окисляемости (50 об. % масла в хлорбензоле)

Масло	Концентрация $[InH] \cdot 10^4$, моль/л		$\frac{k_2}{\sqrt{k_0}} [M] \cdot 10^2$, (моль/л.с) ^{1/2}
	МОМ	МОК	
ПРМ	5,5	3,7	1,4
ПДМ	8,8	5,8	1,2
КДМ	25,0	14,0	10,0

рассчитанные по ур. (2) на основе данных рис. 2, приведены в таблице. Исходя из этих данных следует, что из изученных масел наименее стабильным является подсолнечное рафинированное масло. Однако стабильность органических веществ будет зависеть также и от скорости зарождения первичных радикалов v_{i0} (ур. 2). В данной работе v_{i0} определяли методом ингибированного окисления и с использованием уравнения (1). В качестве ингибитора использовали α -нафтол, предполагая, что $f=2$. В интервале температур 368—384 К соответственно получено:

1. Для ПРМ $V_{i0} = 1,1 \cdot 10^{15} \exp(-150000 \pm 1000/RT)$ моль/л.с (3)

$$2. \text{ Для ПДМ } V_{i0} = 1,6 \cdot 10^{16} \exp(-145000 \pm 1000/RT) \text{ моль/л} \cdot \text{с} \quad (4)$$

$$3. \text{ Для КДМ } V_{i0} = 4,0 \cdot 10^{14} \exp(-146000 \pm 1000/RT) \text{ моль/л} \cdot \text{с} \quad (5)$$

Высокие значения энергии активации зарождения цепей связаны с полярностью среды [3].

Начальные скорости автоокисления, когда разветвлением цепей можно пренебречь, для ПРМ и КДМ ($[M] = 50 \text{ об.}\%$) в этом же температурном интервале в аррениусовых координатах выражаются уравнениями:

$$1. \text{ Для ПРМ } V_{02} = 9,12 \cdot 10^8 \exp(-97700 \pm 1600/RT) \text{ моль/л} \cdot \text{с} \quad (6)$$

откуда, учитывая уравнения (2) и (3), нетрудно получить, что:

$$E_2 - \frac{1}{2} K_0 = 97,7 - \frac{1}{2} K_i = 22,7 \text{ кДж/моль.}$$

$$2. \text{ Для КДМ } V_{02} = 1,58 \cdot 10^9 \exp(-100000 \pm 2000/RT) \text{ моль/л} \cdot \text{с} \quad (7)$$

и $E_2 - \frac{1}{2} E_0 = 38,0 \text{ кДж/моль}$, где E_2 и K_0 — соответственно энергии активации реакции продолжения и обрыва цепей.

Из уравнений (3) — (7) следует, что изученные масла, предварительно очищенные от природных стабилизаторов-токоферолов, окисляются с достаточно большими скоростями (до $10^{-5} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$) и, естественно, возникает проблема их стабилизации. Если учесть концентрации токоферолов в исследованных маслах (табл.) и пользоваться уравнениями (1), (3) — (5), то по предложенной нами методике [6] нетрудно показать, что при 298 К токоферолы в ПРМ, ПДМ и КДМ полностью расходуются соответственно за 1,7; 2,5 и 4 года.

Таким образом, из исследованных масел менее стабильным является ПРМ. Для его стабилизации изучены ингибирующая способность α -нафтола (I), 1,3,5-трис(2,6-ди-трет-бутил-1-гидроксibenзил) мезитилена (II), ионола (III) и бутилксианизола (IV). Активности этих ингибиторов оценивали по стехиометрическим коэффициентам ингибирования f . Параметры f определены из инициированного окисления ПРМ в присутствии различных концентраций ингибиторов с использованием уравнения (1). Опыты показали, что $f = 2; 5; 2$ и $1,5$ соответственно для ингибиторов I—IV. Эти результаты дают основание считать, что для стабилизации растительных масел, в частности ПРМ, можно использовать ингибитор II, для которого f в 2,5 раза больше по сравнению с токоферолами, находящимися в исходных маслах.

ՐՈՒՍԱԿԱՆ ՅՈՒՂԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Գ. Վ. ՓԱՐՍՅԱՆ, Ռ. Վ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ Ե Ս. Պ. ԿՈՒԴԻՆՈՎԱ

Ուսումնասիրված է բուսական յուղերի օքսիդացումը քլորբենզոլում: Որոշված են բնական ինհիբիտորների քանակութունը ելային յուղերում,

նրանց օքսիդացման ընդունակությունը բնութագրող $k_2/\sqrt{k_0}$ հարաբերությունը, ինչպես նաև ռադիկալների ծնման և օքսիդացման արագության շեղմաստիճանային կախվածությունը:

THE REGULARITIES OF OXIDATION OF VEGITABLE OILS

R. L. VARDANIAN, G. V. PARSIAN, R. V. KAZARIAN and S. P. KUDINOVA

The regularities of oxidation of vegetable oils in chlorobenzene solutions have been studied. Tocopherols concentrations in the initial oils as well as the parameters of oxidation process ($k_2/\sqrt{k_0}$) and temperature dependences of the chains, generation rate and the oxidation process in Arrenius coordinates have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Цепалов В. Ф., Шляпинтох В. Я. — ДАН СССР, 1959, т. 124, № 3, с. 883.
2. Денисов Е. Т. — Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., Наука, 1971.
3. Варданян Р. Л. — Окисление холестеринных эфиров: кинетика, механизм, физические свойства. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. д. хим. наук. Черноголовка, 1986.
4. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965.
5. Кудинова С. П. — Технология получения растворов β -каротина в растительных маслах. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Краснодар, 1986.
6. Инструкция РД 6 09-31-87. Порядок изучения и установления гарантийных сроков хранения химических реактивов и особо чистых химических веществ. М., 1987.

Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 431—435 (1990 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.67

АКТИВАЦИЯ ЦЕОЛИТОВ ШИРАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ КИПЕНИЯ КИСЛОТЫ

Н. С. БАБАЯН и К. А. КОСТАНЫАН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 14 II 1990

Исследована кислотная активация (соляная кислота) природных цеолитов Ширакского месторождения при температуре кипения кислоты при различных концентрациях кислоты, временах выщелачивания, гранулометрических составах. Показано, что при кипении кислоты декатионирование и деалюминирование происходят значительно глубже, чем при комнатной температуре. Исследованы физико-химические свойства полученных продуктов.

Рис. 3, табл. 3, библиограф. ссылок 4.