

Eles 2

FISKERIDIREKTORATET
BIBLIOTEKET

FISKERIDIREKTORATETS KJEMISK-TEKNISKE
FORSKNINGSINSTITUTT

Termisk spalting av fettsyre-
hydroperoksyder i tran.

Av

Lars Aure, Karl M. Anthonsen og
Ernst Björsvik.

R. nr. 53/59
A.h. 42
Mars 1959.
LA/BW

BERGEN

Prövmaterialet.

Til forsökene brukte en prima koldklaret torsketran fra Finnmark. Luftblåsingen ble foretatt ved lav temperatur (3 - 7°C) for mest mulig å nedsette spaltingen av de dannede peroksyder.

Tranen ble over en lengere tidsperiode (ialt ca. 4 - 5 måneder) oksydert til peroksydtallene 13, 29 og 54 og prøve uttatt fra hvert av disse oksydasjonstrinn. Den praktisk talt lineære økning i peroksydtallet under luftblåsingen bevirket en jevn synkning i jodtallet (Wijs), som tabell 1 viser.

Tabell 1.

ml n/500 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pr.g tran	Peroksydtall	Jodtall (Wijs)
0,6		159,0
13		158,5
29		157,1
54		153,0

Under oksydasjonen er der således oppstått endel konjugerte dobbeltbindinger som unndrar seg bestemmelse etter Wijs jodtallsmetode.

Metodikk.

Av torsketranen, oksydert til peroksydtallene (PT) 13, 29 og 54, ble der uttatt prøver å 10 g i solide reagensglass forsynt med gummipropp og glasshane. Eventuell luft oppløst i tranen ble utdrevet med nitrogen, og reagensglass med prøve evakuert. De således forbehandlede tranprøver fra hvert oksydasjonstrinn ble i tur og orden oppvarmet i bestemte tider ved konstant temperatur. Dette ble gjentatt for flere temperaturer i området 125 - 300°C. Før og etter oppvarmingen bestemtes peroksydtall (PT) og karbonyltall (KT) i tranen etter henholdsvis Wheeler's metode og foran nevnte benzidinreaksjon (2). Ved sistnevnte metode fant en det formålstjenlig å måle fargen ved 370 mu istedet for 350 mu, som metoden foreskriver, på grunn av tranens sjenerende egenabsorpsjon ved denne bølgelengde (350 mu). Ekstinksjonene bestemtes i

et Hilger Spectrophotometer. Som mål for peroksydenes spaltprodukter er karbonyltallet (KT) her angitt som mg kanelaldehyd pr. kg tran.

Resultatene.

Alle data i forbindelse med undersøkelsene er oppsatt i tabell 2. Av fig. 2, 3 og 4 vil en se at når tranprøvene (PT = 13, 29 og 54) oppvarmes ved 125°C avtar PT først raskt med tiden, siden langsommere og proporsjonalt med økningen av KT. Ved 150°C går PT → 0 etter 45 min. for alle tre peroksydnivåer samtidig som KT øker til henholdsvis 40, 80 og 178 enheter. Ved høyere temperatur (>150°) vil KT etter forholdsvis kort tid nå en maksimumsverdi for så raskt å avta til et bestemt KT-nivå hvis høyde avhenger av såvel PT som temperatur. (Se f.eks. KT etter 240 min. i fig. 3 og 4). Hvordan dette KT-maksimum varierer med temperaturen (fra KT = 125 ved 200°C til KT = 50 ved 300°C) vises i fig. 3.

Ved temperaturer opptil 150°C er forholdet $n = \text{KT-økning} / \text{PT-fall}$ konstant for prøvene PT = 13 og PT = 29. KT når et bestemt nivå etter 45 min. ved 150°C og etter 240 min ved 125°C (fig. 2 og 3). Et tilsvarende KT-nivå for prøven med høyest peroksydtall (PT = 54) nås allerede ved 125°C etter 90 min. Dette går fram av tabell 3.

Tabell 3.

PT i prøvene	13	13	13	29	29	54
Spaltetemp. °C	125	150	125	150	125	125
Spaltetid, min.	240	45	240	45	90	90
$n_1 = \text{KT-økning} / \text{PT-fall}$	2,6	2,7	2,7	2,6	2,6	2,6

Ved lavere temperaturer fås således $n = 2,6$ for alle tre peroksydnivå i tranen.

Ved høyere spaltetemperaturer (>150°C) fortsetter KT å stige selv etter at alle peroksyder er spaltet. KT gjennomløper et maksimum og avtar senere mot en grenseverdi som foran nevnt (fig. 2, 3 og 4). En har her høyst sannsynlig med to samtidige reaksjoner å gjøre, nemlig konjugering av dobbeltbindingene i og polymerisering av aldehydene, hvor konjugeringen dominerer i begynnelsen og polymeriseringen senere.

At konjugering av dobbeltbindinger i aldehydene finner sted i peroksydholdig tran ved høyere temperatur konstatertes ved følgende forsök:

A) Peroksydholdig tran ble oppvarmet i 45 min. ved 150°C hvorved alle peroksyder ble spaltet.

B) Tran fra forsök A oppvarmet ytterligere i 5 min. ved 200°C.

C) Den peroksydholdige tran oppvarmet i 5 min. ved 200°C.

Behandling av tranen i forsök A ga ubetydelig konjugering og KT var her lik 196. I forsök B öket KT til 210 og i forsök C til 250. Ved forsök C fås således betydelig høyere KT enn ved forsök B. Dette må skyldes tilstedeværelsen av peroksyder som ved høyere temperaturer befordrer konjugeringen vesentlig, i dette tilfelle med en ekstinksjonsökning på ca. 30 %.

De maksimale KT som en fikk når tranen, oksydert til forskjellig PT (PT = 13, 29 og 54), ble oppvarmet ved bestemte temperaturer er grafisk gjengitt i fig. 5. Prövene PT = 13 og PT = 29 ga hver for seg praktisk talt samme maksimale KT ved 125° og 150°C henholdsvis 40 og ca. 80 (se også fig. 2 og 3). Ved høyere temperaturer stiger KT for disse prøver til et maksimum på henholdsvis 58 og 125 etter 22 - 25 min. og 10 - 12 min. oppvarmingstid ved 210 - 150°C. For tran med PT = 54 inntreter konjugering med etterfølgende polymerisering allerede ved 150°C (se også fig. 4). Det maksimalt oppnåelige KT = 237 for denne prøve nås ved ca. 180 - 185°C etter ca. 4 - 5 min.

Forholdet n_2 mellom den maksimale ökning i KT (etter konjugering) og PT blir da for alle peroksydnivåer

$$n_2 = \frac{58 \div 4}{13} = \frac{125 \div 6}{29} = \frac{237 \div 16,7}{54} = 4,1$$

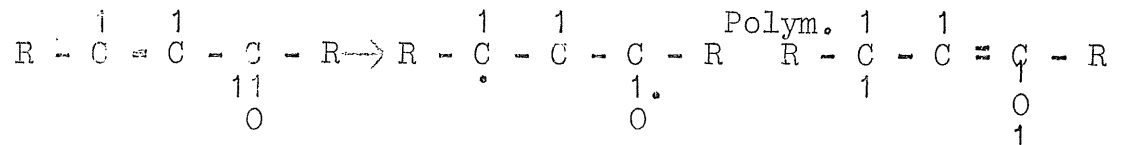
(hvor de uoppvarmete prøvers KT-verdi er fratrukket).

At forholdet n_2 er konstant skulle tyde på samme konjugeringsgrad i aldehydene ved høye og lave PT - den eneste forskjell er at konjugeringen inntreter ved lavere temperatur og forløper raskere ved høyere PT.

Siden maks. KT-ökning/PT för og etter konjugering i aldehydene er henholdsvis $n_1 = 2,6$ og $n_2 = 4,1$ stiger benzidinacetat-aldehydkompleksets ekstinksjon ved konjugeringen med maks. 55 - 60 %.

Polymerisering.

Det er velkjent at α,β -umettete karbonylforbindelser polymeriserer lett, særlig ved høyere temperaturer, og det antas at denne polymerisasjon foregår over radikalene



Polymerisat av aldehyder kan ikke reagere med benzidinacetat hvorved KT (ekstinksjonen) avtar under polymeriseringen.

Av fig. 3 og 4 vil en se at for prøvene med PT = 29 g og PT = 54 går polymerisasjonsgraden med tiden mot bestemte nivåer avhengig av temperatur og PT. Differensen mellom KT max. (konj.) og KT-nivået etter polymerisering kan tas som mål for polymerisasjonsgraden. En får da den prosentdel av aldehydene som polymeriserer ved bestemte temperaturer som vist i tabell 4 og fig. 6.

Tabell 4.

Temp. °C	PT = 29		PT = 54	
	KT-nivå etter 240 min.	% av aldehyder polymerisert	KT-nivå etter 240 min.	% av aldehyder polymerisert
175	90	28	180	24
200	65	48	135	43
250	30	76	(68)	(71,5)
300	15	88	30	87

Under 150°C foregår ingen polymerisasjon av aldehydene selv i tran med PT = ca. 30. Ved høyere temperatur (> 150°C) öker polymerisasjonsgraden proporsjonalt med log temperatur til 100 % ved ca. 350°C (fig. 6).

Total harskhhet.

Tranens totale harskhhet (H) kan uttrykkes ved formelen

$$H = KT + n PT$$

Hvor n er forholdet KT-ökn./PT-fall når peroksydene spalter fullstendig ved så lav temperatur at konjugering i aldehydene ikke finner sted. Under disse forhold er n funnet lik 2,6.

For traner med lav harskhhet og helt opptil PT ca. 30 vil en oppvarmingstid på 45 min. ved 150°C gi fullstendig spalting av peroksydene uten konjugering i aldehydene. Ved høyere PT i tranen må temperaturen senkes og tiden forlenges, f.eks. til 125° i 90 - 120 min. for å unngå konjugering i og polymerisasjon av aldehydene.

Under ovennevnte forhold kan en således ved bestemmelse av aldehydharskhhet (KT) og peroksydtall (PT) beregne tranens totale harskhhet (H) etter formelen

$$H = KT + 2,6 PT \text{ (mg kanelaldehyd/kg tran)}$$

Sammendrag.

Resultatene av termisk spalting av hydroperoksyder i tran oksydert til forskjellig peroksydnivåer ved luftgjennomblåsing ved 3 - 7°C kan sammenfattes således:

1. Når en torsketran med peroksydtall (PT) < ca. 30 oppvarmes i vakuum ved 150°C fås et konstant forhold (n) mellom økning i karbonyltallet (KT) og nedgangen i PT lik 2,6. $PT \rightarrow 0$ og KT når et bestemt nivå ved denne temperatur etter 45 min. oppvarmingstid.

For traner med $PT > 30$ kan en viss konjugering av aldehydenes dobbeltbindinger, avhengig av PT, finne sted allerede ved 150°C, hvorved benzidinacetat-aldehydkompleksets molare ekstinksjon økes og forholdet KT-ökn./PT-fall blir > 2,6. I slike traner må peroksydene spaltes ved 125°C i 90 - 120 min. for å få fullstendig destruksjon av peroksydene uten konjugering i aldehydene.

2. Da forholdet $n = KT\text{-}ökn./PT\text{-fall} = 2,6$ er konstant ved temperatur $\leq 150^\circ C$, kan tranens totale harskhhet (H) beregnes etter formelen:

$$H = KT + 2,6 PT \text{ (mg kanelaldehyd/kg tran)}$$

3. Ved stigende temperaturer $> 150^{\circ}\text{C}$ öker KT til et maksimum som for tran med PT = 13, 29 og 54 nås etter henholdsvis 22 - 25 min. ved ca. 210°C , 10 - 12 min. ved ca. 210°C og 4 - 5 min. ved $180 - 185^{\circ}\text{C}$. De tilhørende KT-maksima var (henholdsvis 58, 125 og 237). Trekkes KT for de uoppvarmete prøver fra (henholdsvis 4, 6 og 16,7) fås et forhold mellom maks. KT-økning og PT lik 4,1. Ved konjugering av aldehydenes dobbeltbindinger öker således benzidinetataldehyd-kompleksets ekstinksjon maksimalt med ca. 57 %.

4. Ved bestemte temperaturer $> 150^{\circ}\text{C}$ kan bare en viss prosent av karbonylforbindelsene, bestemt ved benzidinetatmetoden, polymerisere. Polymerisasjonsgraden öker regelmessig (proporsjonalt med log temperatur) med temperaturen og når 100 % ved ca. 350°C .

5. Under ovennevnte spesifiserte forhold gir Holm, Ekbom og Wode's (2) benzidinetat-aldehydbestemmeslesmetode et kvantitativt mål for peroksydenes spaltprodukter i torske-tran. Tranens totale harskhetsgrad (som mg kanelaldehyd/kg tran) kan derfor beregnes ved bestemmelse av dens peroksyd- og karbonyltall.

Litteratur: (1) Lappin & Clark: Analyt. Chem. 23, 541 (1951).
(2) J. Am. Oil Chem. Soc. 34, 606 (1957).

Tabell 2 A. (PT = 13)

BADTEMPERATURER

Oppvarmings- tid, min.	100°C		125°C		150°C		175°C		200°C	
	Peroksyd- tall PT	Karbonyl- tall KT	Peroksyd- tall PT	Karbonyl- tall KT	Peroksyd- tall PT	Karbonyl- tall KT	Peroksyd- tall PT	Karbonyl- tall KT	Peroksyd- tall PT	Karbonyl- tall KT
0	13,1	4,0	13,1	4,0	13,1	4,0	13,1	4,0	13,1	4,0
7,5	12,3	8,0	7,7	14,6	4,9	29,9	0,2	41,9	0,2	41,7
15	12	9,8	6,6	16,4	2,2	34,5	0	-	0	-
30	-	-	4,6	22,8	0,28	37,0	-	-	-	-
45	7,3	14,0	3,7	29,1	0,22	40,7	-	50,5	-	55,9
90	-	-	2,8	-	-	-	-	-	-	-
120	-	-	-	-	-	-	-	-	-	33,9
180	-	-	0	-	0	41,0	-	42,0	-	-

Tabell 2 b. (PT = 29)

PLDTEMPERATURER

Oppvar- mings- tid, min.	125°C		150°C		175°C		200°C		250°C		300°C	
	Per- oksyd- tall PT	Kar- bonyl- tall KT	Per- oksyd- tall PT	Kar- bonyl- tall KT	Per- oksyd- tall PT	Kar- bonyl- tall KT	Per- oksyd- tall PT	Kar- bonyl- tall KT	Per- oksyd- tall PT	Kar- bonyl- tall KT	Per- oksyd- tall PT	Kar- bonyl- tall KT
0	29	6,5	29	6,5	29	6,5	29	6,5	29	6,5	29	6,5
7,5	-	19,4	12,1	43,5	3,3	86,0	0,3	82,8	0	76,0	0	47,6
15	20,6	28,0	7,3	58,1	0,25	89,4	0,25	117	-	76,5	-	34,8
30	17,4	39,0	2,3	70,8	0	98,0	0	108	-	57,7	-	30,6
45	12,7	46,5	0,5	78,5	-	96,5	-	85,5	-	49,1	-	26,8
90	8,8	65,0	0	81,0	-	94,5	-	-	-	46,6	-	-
240	2,4	77,0	-	80,0	-	93,0	-	64,0	-	28,5	-	15,0

Tabell 2 c. (PT = 54)

BADTEMPERATURER

Oppvarmings- tid, min.	125°C		150°C		175°C		200°C		300°C	
	Peroksyd- tall PT	Karbonyl- tall KT	Peroksyd- tall PT	Karbonyl- tall KT	Peroksyd- tall PT	Karbonyl- tall KT	Peroksyd- tall PT	Karbonyl- tall KT	Peroksyd- tall PT	Karbonyl- tall KT
0	54	16,7	54	16,7	54	16,7	54	16,7	54	16,7
7,5	25,8	46,0	12,9	125	0	230	0	217	0	100
15	22,5	81,2	5,9	151	-	218	-	207	-	81
30	16,1	111,5	2,1	167	-	-	-	199	-	64
45	10,0	133	0,5	178	-	205	-	-	-	-
90	6,3	147,5	-	190	-	201	-	-	-	-
240	0,5	150	-	175	-	180,5	-	136	-	-

FIG 2

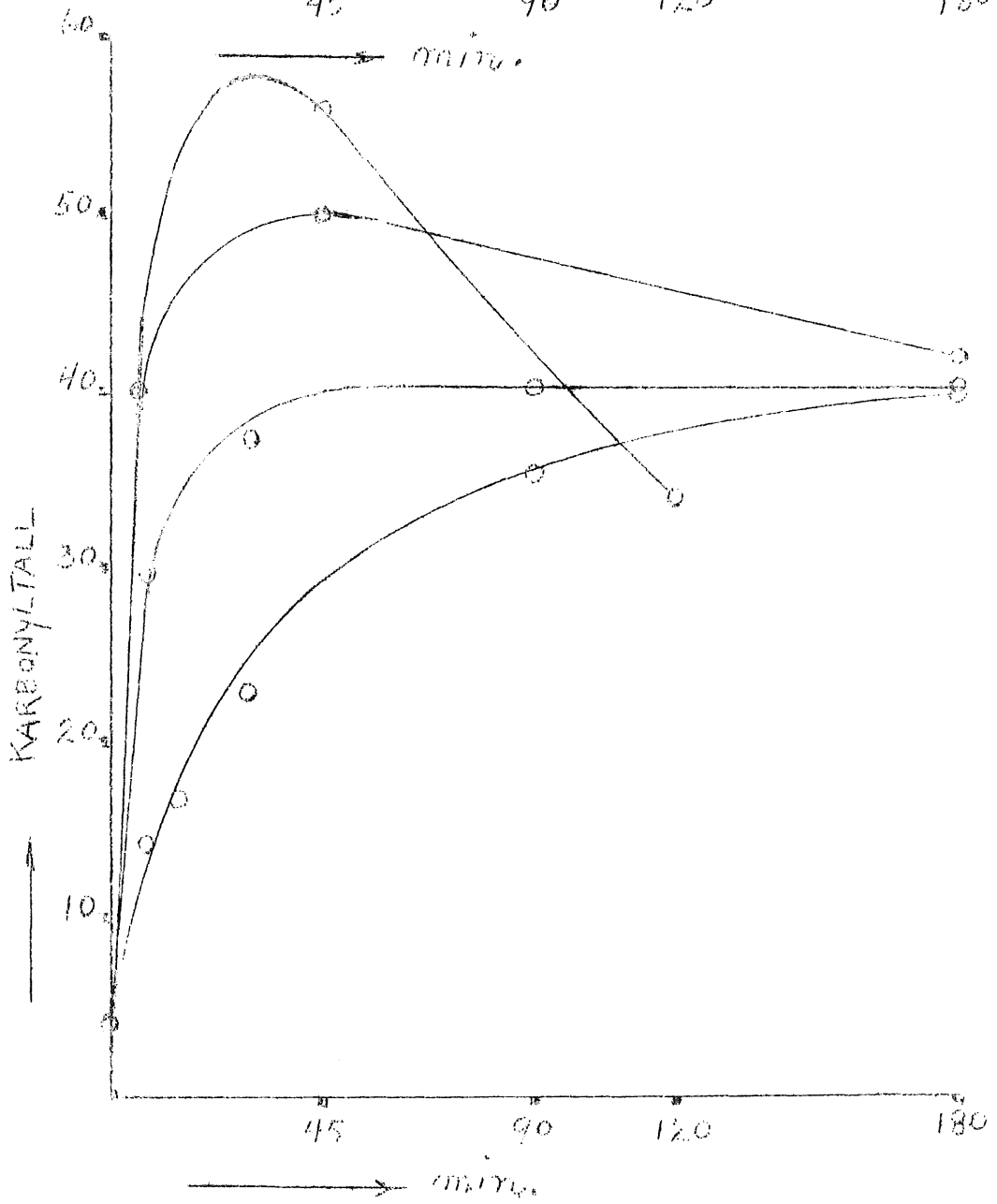
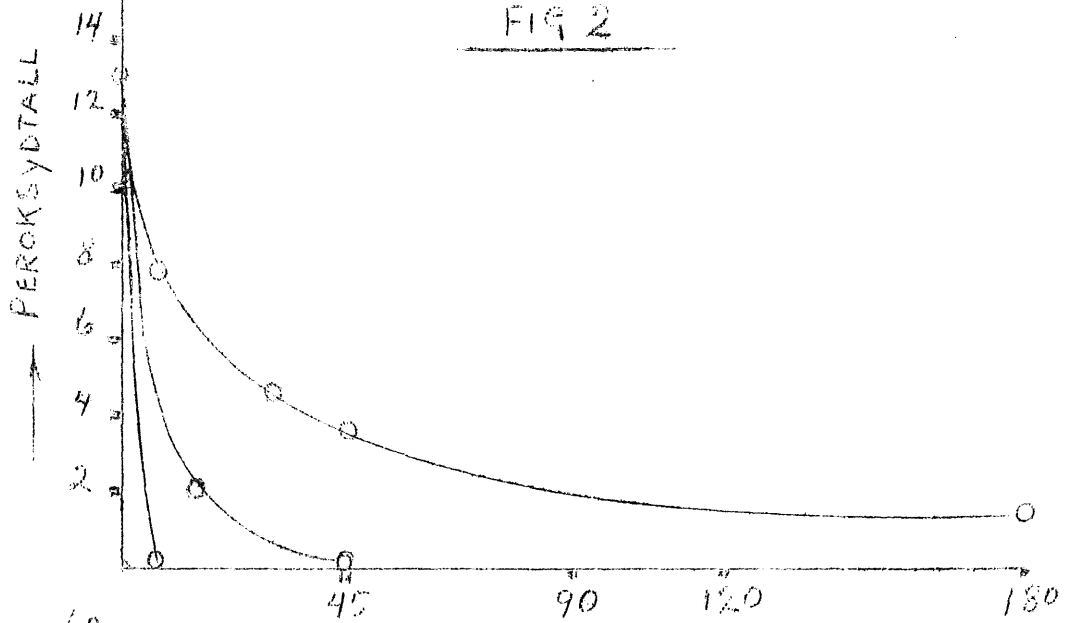


Fig. 3.

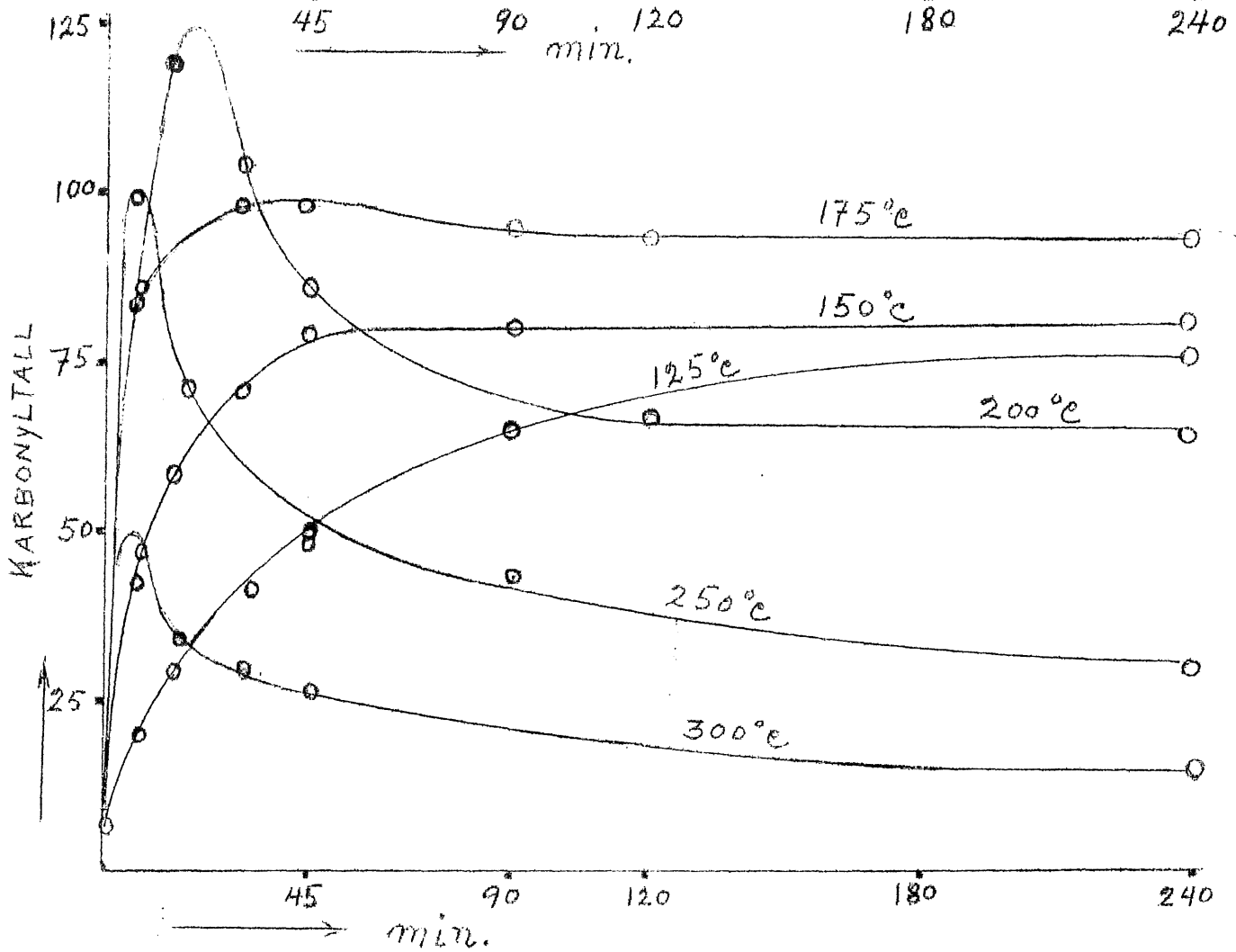
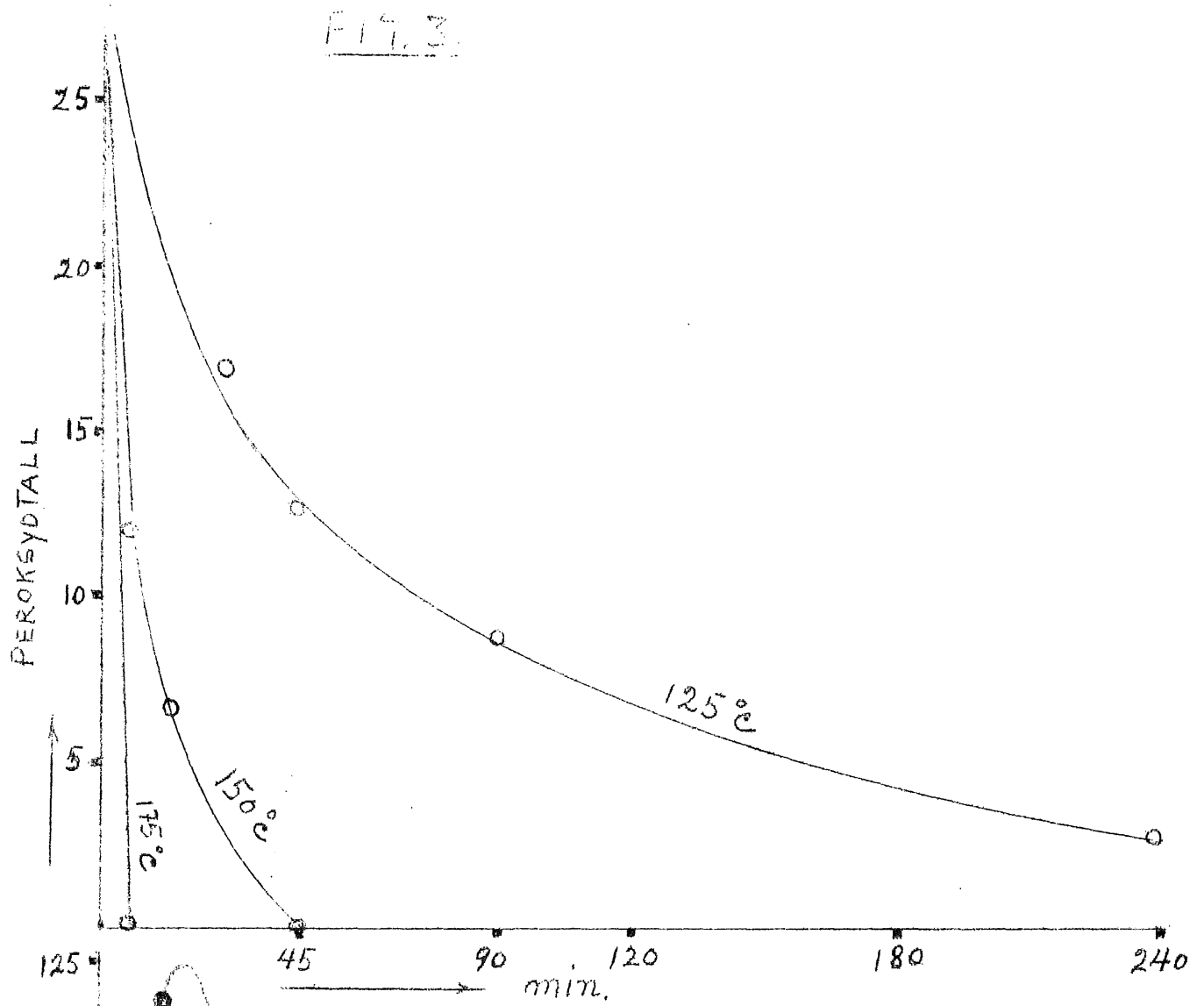


FIG. 4.

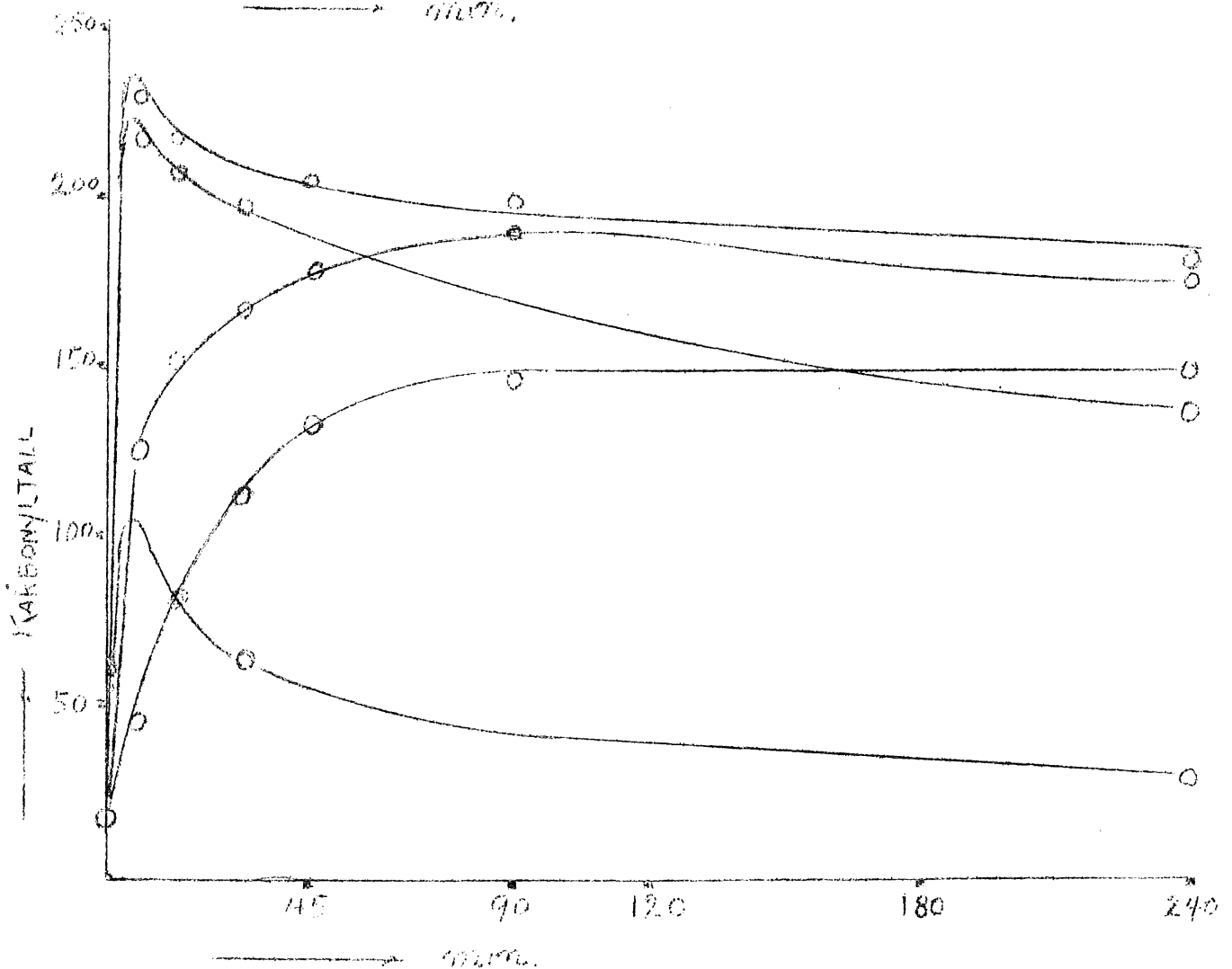
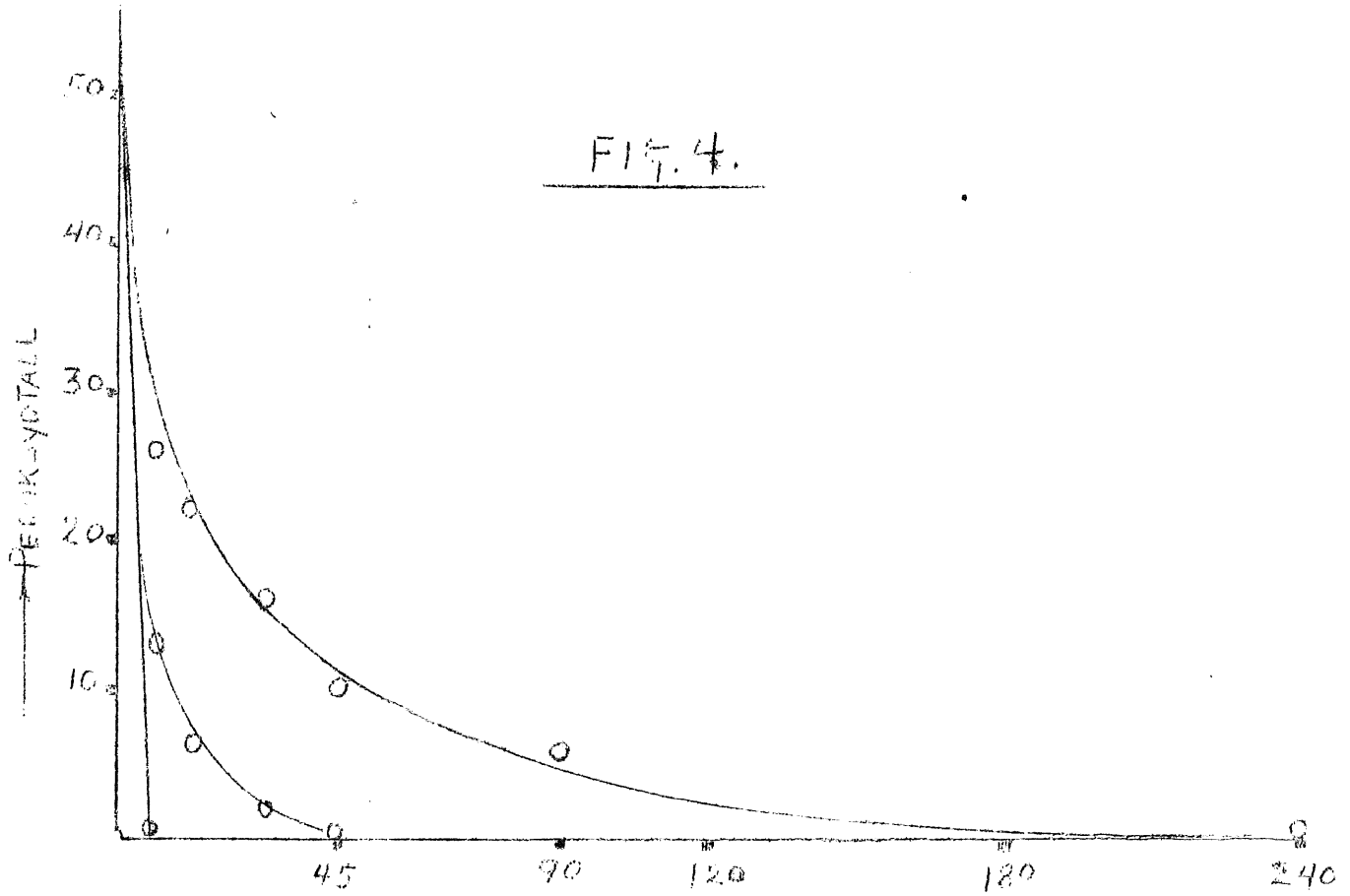


FIG. 5.

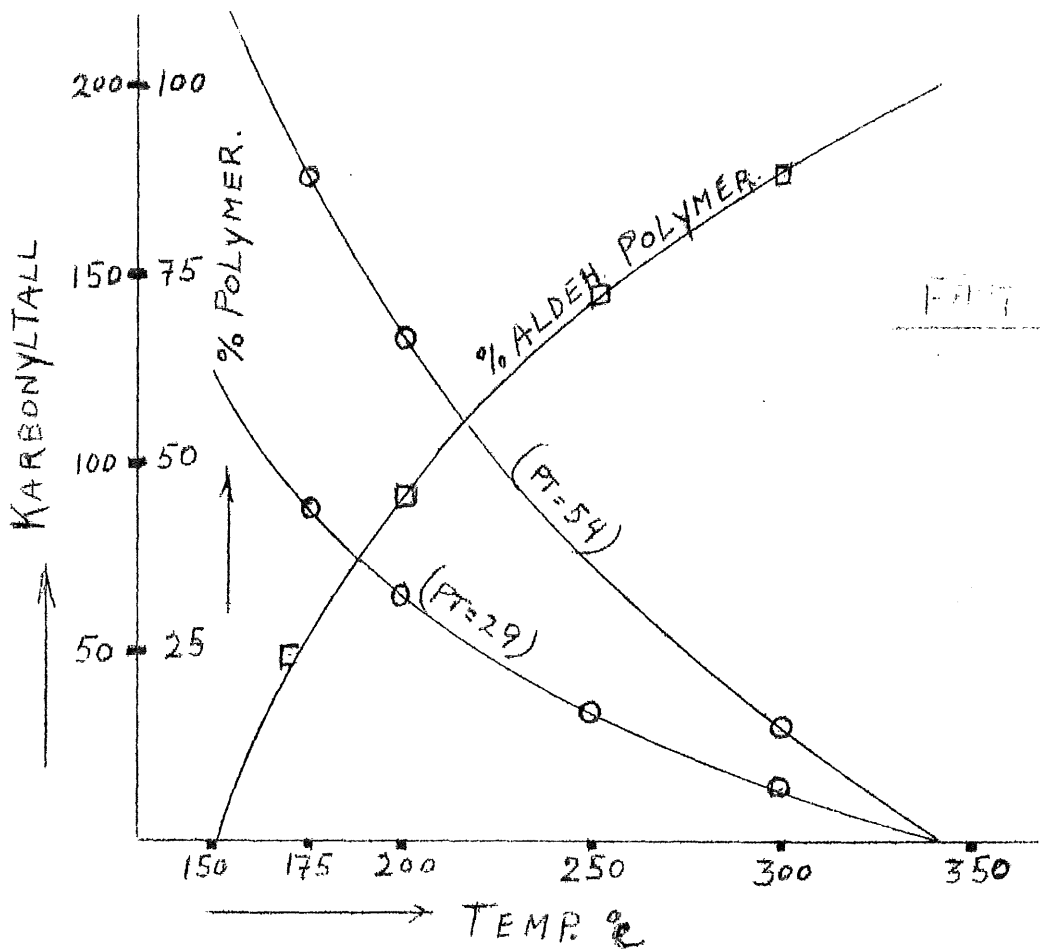
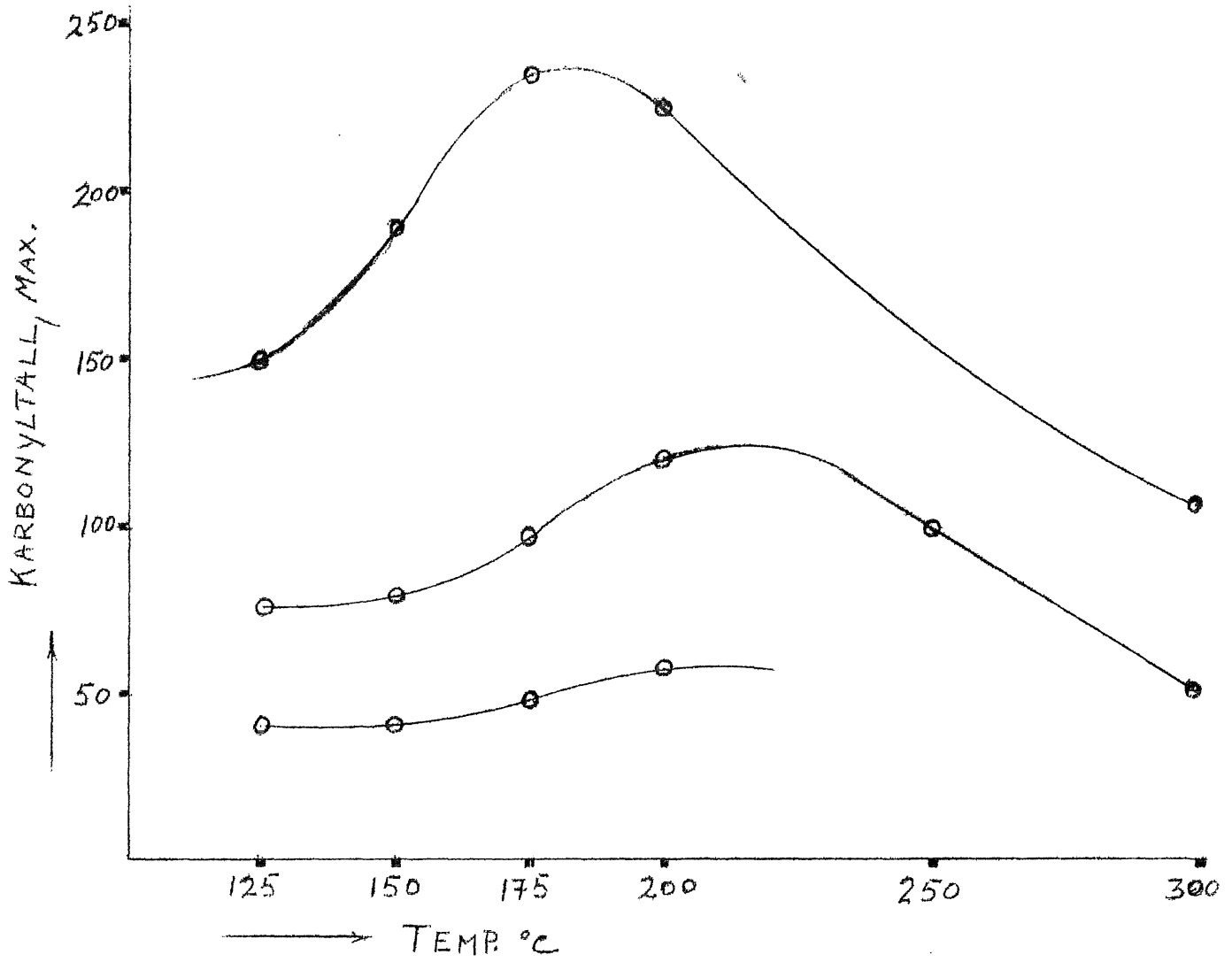


FIG. 6.

