報 文

油脂に対する気体の溶解度

登 本 登・草 野 一 仁

宮崎大学工学部工業化学教室（宮崎市西丸山町）

The Solubility of Gases in Fatty Oils

Noboru TÔMOTO and Kazuhito KUSANO

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Miyazaki University
(Nishimaruyama-chō, Miyazaki-shi)

The solubilities of carbon dioxide in soybean oil, olive oil and linseed oil, and those of nitrogen, hydrogen and oxygen in soybean oil were measured at pressures ranging from 0.2 to about 1 atm. of gases and at temperatures between 30 and 70°C. In most cases, the solubility of gases in oils follows Henry's Law, that is, the solubility of gas increases linearly as the pressure of gas increases. Generally, the solubility of gas in oils decreases as the temperature increases, except for the case of oxygen. The solubility of oxygen at 70°C is as large as about twice compared with that of 30 or 50°C. This might be due to the reason that the oil is oxidized slightly by oxygen at higher temperatures.

Another expression of the solubility of gas, the Bunsen's absorption coefficient may be calculated as the Henry's Law rules in every case. These coefficients are shown in **Table-2**. The temperature dependence of logarithms of the Bunsen's absorption coefficients enables the calculation of the differential heats of solution of gases. These values are listed in **Table-3**.

Although the values of the differential heat of solution of carbon dioxide in fatty oils do not vary so greatly with the kind of fatty oils, it seems that the value depends either on the molar volume or on the iodine value of the fatty oils. The theoretical considerations based on the quasi-lattice model of the solution of gas in oil suggests that the effect of variation of the molar volume of fatty oils on the differential heat of solution of gas is negligibly small, and the effect of the iodine value is predominant.

In spite of the low solubility of hydrogen in fatty oil, the differential heat of solution is larger than that of other gases.

The viscosities of soybean oil under vacuum or at saturation with gas at a definite pressures were also measured. When carbon dioxide is dissolved in oil, the viscosity, or the flow out time of oil, decreases lineally as the amount of dissolved gas increases. But, when nitrogen is dissolved, the flow time of oil is somewhat longer than that under vacuum, slightly exceeding experimental errors. This might be partly due to the larger differential heat of solution of nitrogen than that of carbon dioxide.

1 緒 言

各種気体の炭化水素油に対する溶解度の測定は、多くの人々によって系統的に行なわれ、測定領域も低温、低圧から相当な高温、高圧にまで及んでいる。しかし気体の油脂に対する溶解度は、たとえば脱臭工程などの真空操作の際に必要であるにもかかわらず、文献が少なくわずかに Schmidt-Nielsen の空気の種類油脂に対する溶解度¹⁾、Vibrans の空気、酸素、水素、炭酸ガスなどの綿実油、トウモロコシ油、豚脂などに対する溶解度の測定²⁾や、その後 Schaffer, Haller らが Vibrans と同様な系について測定した例³⁾ が散見されるに過ぎない。

また、気体の液体に対する溶解度は、従来すべて実験的に決定されるに過ぎなかったのであるが、気体を溶解した液体は、液相の溶液系と考えることができることか

ら、最近 Hildebrand らの溶解度パラメーター⁴⁾を使って、半経験的に気体の溶解度を算出しようという試みがなされるようになってきた⁵⁾。

気体が液体に溶解した状態を、上のように液相均一溶液系と考えるならば、すでに著者らが報告した油脂溶液系の理論⁶⁾に、さらにいくつかの仮定を加えて、これを気体と油脂とよりなる系に適用できるはずである。ここでは二三の気体の油脂に対する溶解度を測定した結果と、これにいくつかの考察を加えた結果とを報告する。

2 実 験

2.1 試 料

使用した油脂は大豆油、オリブ油およびアモニ油であって、常法に従って精製した。これらの特数を **Table-1** に示すが、酸価、ヨウ素価および不ケン化物量から考え

Table-1 Characteristic values of fatty oils.

Oil	Saponification value	Acid value	Iodine value	Unsaponifiable matter (%)	Density at 30°C (g/ml)	Mean molecular weight	Mean molar volume (ml/mol)
Soybean	192.0	0.17	128.5	0.33	0.9132	877	960.4
Olive	190.2	0.20	83.2	0.45	0.9076	885	975.1
Linseed	191.2	0.23	175.7	0.57	0.9232	880	953.2

て、各油脂中のトリグリセリド含有量は 99% 以上であると推定される。油脂中の水分含有量はとくに測定しなかったが、使用前に 10^{-4} Torr 以下の真空中で処理したので、その量はコン跡であると考えられる。また表中の平均分子量は油脂のケン化価から、平均分子容は、平均分子量と密度とから計算した値である。

溶解度の測定に使用した気体は、炭酸ガス、窒素、水素および酸素であって、これらは市販ボンベ入りのものを常法に従って精製した。

2.2 実験方法

2.2.1 気体の溶解度の測定装置および方法

気体の油脂に対する溶解度の測定には、主としてガスビュレットと水銀圧力計とによる容積法を用いたが、油脂に対する溶解度の大きい炭酸ガスの場合には、ガスの溶解による重量増加を直接テンピンで測定する重量法も併用した。

実験の方法はつぎのとおりである。磁気カクハン子を封入した直径約 5 cm のガラス球に試料油脂を 30~40 g 入れ、これを真空系に接続してカクハン子を激しく回転しながら室温で約 3 hr 排気する。ついで油脂の温度を 80°C くらいまで上げ、 10^{-4} Torr でさらに 3 hr 排気を続ける。真空系に接続したコックを閉じたのち、球を真空系より取りはずし、精ヒョウして油脂の重量を求める。球をふたたび真空系に接続して所定の排気を行なったのち、装置全体を恒温ソウに浸して所定温度に保ち、ガスビュレットより溶解すべき気体を球に導入する。この間カクハン子を充分回転させて平衡に達せしめる。平衡に達したのちガスビュレット中に残った気体の体積と圧力とを測定し、これから油脂に溶解した気体の量を算出する（容積法）か、またはコックを閉じたのちガラス球を取りはずし、重量を測定して、その圧力の下における気体の溶解度を求めた（重量法）。

以上気体の溶解量の測定においては、容積法、重量法いずれの場合にも油脂上面よりコックまでの空間部分に存在する気体の量が必要となるので、この部分の容積を測定しておかねばならない。これには球の全内容積から油脂とカクハン子との容積を減ずる方法と、空間部分に気体を等温膨張させたときの圧力減から計算する方法との二つがある。後者の場合には測定系内に油脂が存在するので、気体がすみやかに油脂に溶解したり、あるいは逆に減圧する際油脂中より気体が排出されたりする不

ごうがあるが、実際にはつぎのようにすれば実施可能であった。

油脂に溶解しにくい気体のある程度溶解している油脂を、非常に静かに減圧していけば、0.1 Torr までは油脂中に溶解している気体がほとんど排出されずに、空間部分に存在する気体だけが排気される。ただしこのときわずかでも

衝撃があれば、溶解していた気体はただちに排出される。また衝撃を避けながら気体を導入しても、気体は急速に油脂に溶解することはない。したがって油脂の上部空間の気体を静かに排気して 0.1 Torr 以下に達せしめ、ついでガスビュレットより静かに気体を導入し、ガスビュレット中の気体の圧力変化からその容積を定めることができる。このようにして求めた空間部分の容積の一例は $32.07 \pm 0.03 \text{ ml}$ であって、前者によって求めた値 32.11 ml とよく一致している。したがって以下の実験においては、主として前者の方法で空間容積を定めた。

後者の方法で空間部分の容積が測定できるということは、逆の面から考えれば、油脂に対する気体の溶解度を測定する場合、液相と気相との間に平衡が成立しにくいことを示し、溶解度の測定誤差の原因となる。容積法における気体の容積、圧力の測定誤差はいずれも 1% 以下、重量法における溶解気体の重量の測定誤差は 0.1% 以下と推定されるにもかかわらず、もし気相と液相との間に平衡が成立していないとすれば、それによる誤差は測り知れないものとなる。したがって実験に当たってはカクハン子を激しく回転して気-液間の平衡が成立するのを期したが、各測定点において真に平衡が成立しているか否かを確認する方法はない。ゆえに測定値の誤差は、一つの測定点についてではなく、一定温度の下において気体の圧力をいろいろ変えた一連の測定値から見積もらざるを得なくなる。実験は気体の圧力をつぎつぎに増加したときと、逆に減少したときについて行なったが、これらの測定値を総合して考えたとき、各測定点における誤差は 3% 以下であろうと推定される。

2.2.2 気体を溶解した大豆油の粘度の測定法

大豆油と炭酸ガスまたは窒素とよくなる系については 30°C における粘度を測定したが、これはつぎのようにして行なった。粘度計は Fig.-1 に示すような懸垂型で、試料油脂は毛細管の下端をふさがない程度に入れる。C を真空系に接続して、磁気カクハン子 M を激しく回転しながら、気体の溶解度の測定のととき同様に 10^{-4} Torr で 3 hr 排気、さらに温度を 80°C に上げて 3 hr 排気したのち真空系より取りはずし、粘度測定のための恒温ソウにつける。C が上方にくるようにして粘度計をほぼ水平に保ち油脂が B を通って A の方へ移動するように回転する。油脂が A の上方にたまれば常法通り粘度計を垂直に立て流下時間を測定する。球部に存在する油脂の量は

Fig. 1 Viscometer.

からAへ移動させるときに毛細管中で存在する気体のために液が切れないように注意する。

3 実験結果および考察

3.1 気体の油脂に対する溶解度

気体の油脂に対する溶解度を測定した結果を Fig. 2 ~ 4 に示す。Fig. 2 は大豆油に窒素または水素を 30, 50, 70°C で飽和させたときの気体の圧力と溶解度との関係を示したものである。気体の溶解度は常に油脂 1 g に溶解している気体の容積を標準状態に換算して表わした。いずれの場合でも温度が一定であれば気体の溶解度は圧力に比例し、ヘンリーの法則が成立する。

一般に気体の溶解度は温度の上昇に伴って減少するものであるが、これには例外もあって、たとえば水素、酸素、ヘリウムなどが有機溶媒に溶解するとき、ある温度範囲内で、温度の上昇に伴って溶解度が増加する場合がある⁷⁾。溶媒が油脂の場合にもこのような例が見いだされており、Schaffer ら⁸⁾は水素のバターに対する溶解度が 40°C から 60°C に変化するとき約 25% 増すことを指摘している。

本実験の場合には、水素も窒素や炭酸ガスと同様にふるまっていて、Schaffer のバターに対する結果とは逆になっているが、これは同一気体であっても油脂の種類によって両成分間の相互作用が異なるためであろう。このような例は溶媒が油脂以外の場合にも多く見いだされている^{5a)}。

Fig. 3 は炭酸ガスのオリブ油またはアマニ油に対する溶解度を示したものであるが、この場合にもヘンリーの法則がほぼ成立している。ただ不飽和度の大きいアマニ油の場合、温度が低くかつ炭酸ガスの圧力が大きい領域において、ヘンリーの法則からのわずかなずれが見られる。また二つの油脂に対する溶解度が 30 と 50°C とでは逆転している。このことは炭酸ガスのオリブ油に対する溶解熱(発熱)が、アマニ油に対する溶解熱よりも小さいことを意味する。

Fig. 4 は炭酸ガスおよび酸素の大豆油に対する溶解

Fig. 2 Solubility of nitrogen or hydrogen in soybean oil.

Fig. 3 Solubility of carbon dioxide in olive oil and linseed oil.

度を示したものである。図中の測定点に横棒をつけたものは重量法による測定値であるが、容量法による値とよく一致している。

以上示したように気体の油脂に対する溶解度は、一般に温度の上昇につれて減少するが、酸素の大豆油に対する溶解度の温度依存性だけは異常であって、30 および 50°C における溶解度はほとんど等しく、70°C の溶解度は前二者の場合より大きい。この理由にはつぎの二つが考えられる。すなわち、酸素-大豆油系が水素-バター系と同じように、ある温度範囲内で酸素の溶解度に極少点をもつのか、あるいは酸素が大豆油の不飽和部を酸化し、とくに高温のとき酸素の溶解度が見掛け上大きく現われたかである。これら二つの理由のうち、後者は常識的に

Fig. 4 Solubility of carbon dioxide or oxygen in soybean oil.

Table-2 Bunsen's absorption coefficients.

Temp. (°C)	Gas	Carbon dioxide			Nitro- gen	Hydro- gen	Oxy- gen
		Soybean	Olive	Linseed			
30		1.018	1.076	1.142	0.0860	0.0480	0.141
40		0.901	—	—	—	—	—
50		0.800 ₂	0.837 ₂	0.818 ₂	0.0685	0.0334	0.143
70		0.634 ₂	—	—	0.0522	0.0228	0.251

も考えられることであり、また一度酸素を吸収させた大豆油をふたたび排気するとき、ガイスラー管は純酸素の発光色以外の色を示すので、後者の機構が存在することは間違いないであろう。しかし前者の機構の存在を証する実験を行っていないので、この機構が存在するか否かは不明である。

3.2 プンゼン吸収係数と気体の定圧微分溶解熱

気体の液体に対する溶解度の表わし方に、ブンゼン吸収係数がある。これはヘンリーの法則が成立すれば、一定温度において気体の圧力に無関係に一定となる。

Table-2 に各測定点から求めた プンゼン 吸収係数の平均値を示した。ブンゼン吸収係数は実験温度において気体成分が気相と液相との間で平衡しているときの平衡定数とも考えることができるから、その温度変化からファンツホッフの関係を用いて、気体の定圧微分溶解熱を計算することができる。Table-2 に示した各系について、ブンゼン吸収係数の対数を絶対温度の逆数に対して目盛ったのが Fig. 5 であって、直線の傾きに気体定数を掛けて符号を変えたものが定圧微分溶解熱となる。これらの値を Table-3 に示す。ただし酸素は上述のように例外的なものであるから除外した。

Fig. 5 Temperature dependence of Bunsen's absorption coefficients α .

Table-3 Differential heat of solution of gases at 760 Torr (kcal/mol).

Gas	Oil	Soybean	Olive	Linseed
Carbon Dioxide		-2.42	-2.09	-2.60
Hydrogen		-3.86	—	—
Nitrogen		-2.58	—	—

Table-3 および Table-1 によれば、これらの気体が油脂に溶解するとき、いずれの場合も発熱であり、さらに炭酸ガスの微分溶解熱の絶対値は、油脂の平均分子容の増加につれて減少し、ヨウ素価が高くなるにつれて増加していることがわかる。炭酸ガスの微分溶解熱にどちらが多く影響を与えるかをつぎのように考える。

炭酸ガスと油脂とよる液相系を擬格子からなっているとすれば炭酸ガスと油脂との全混合熱 ΔH^M は近似的に

$$\Delta H^M = (1-x) \cdot \frac{qx}{1+(q-1)x} Nw \quad (1)$$

で与えられる⁹⁾。ここで x は油脂のモル分率、 qx は油脂分子の回りの最近接格子点の数 (z は配位数)、 Nw/z は単位接触当たりのモル交換エネルギーである。そうすれば炭酸ガスの微分混合熱 $\Delta \bar{H}_1^M$ は

$$\Delta \bar{H}_1^M = \frac{\partial \Delta H^M}{\partial N_1} = \left\{ \frac{qx}{1+(q-1)x} \right\}^2 Nw \quad (2)$$

で与えられる。式 (2) から、 $\Delta \bar{H}_1^M$ に影響を及ぼすものは、もし油脂のモル分率が一定であれば、 q か Nw かのどちらかである。いま仮に Nw が油脂の種類によって変わらないとすれば、 $\Delta \bar{H}_1^M$ はもっぱら q の影響を受けることになるが、 q は油脂分子の大きさと、油脂分子が溶液中でとっている形とに關係する⁹⁾。しかし溶媒の種類が変わっても油脂分子の形はあまり変わらな

いことが知られているから、 q に影響を及ぼすのは油脂の分子容であると考えてよい。そうすれば q の変化による $\Delta \bar{H}_1^M$ の変化は (2) 式から

$$\frac{d\Delta \bar{H}_1^M}{\Delta \bar{H}_1^M} = \frac{1-x}{1+(q-1)x} \frac{dq}{q} \quad (3)$$

となつて、炭酸ガスの圧力が 760 Torr の場合、油脂中に溶解している炭酸ガスのモル分率 $1-x$ は 3.5×10^{-2} のケタ、でありまた q は油脂の分子容の油脂中に溶解している炭酸ガスの分子容とからおよそ 30 くらいになると推定されるので

$$d\Delta \bar{H}_1^M / \Delta \bar{H}_1^M \approx 0.5 \times 10^{-3} dq \quad (4)$$

と見積もることができる。ところが Table-1 によれば、分子容の最も大きいのはオリブ油、最も小さいのはアマニ油であつて、その差は 2% でありこれが微分溶解熱に及ぼす影響は 0.001% のケタとなつてまったく無視し得る値となつてしまう。

したがつて (2) 式の $\Delta \bar{H}_1^M$ に影響を与えるものは Nw , すなわち炭酸ガスと油脂との交換エネルギーの大きさが、油脂のヨウ素価によって異なつてくると考えなければならぬ。

また別に油脂の酸価が気体の溶解度に及ぼす影響を調べるために、大豆油中に大豆油脂脂肪酸を加えて酸価を 27.3 とし、これに炭酸ガスを 30°C において飽和させたところ、ブンゼン吸収係数として 0.981 を得た。このことは気体が油脂に溶解するときの異種分子間の交渉は、主として気体分子とアルキルセグメントとの間に起こり、アルキルの末端がエステル化されているか否かにはあまり関係のないことを示している。

3.3 気体の油脂に対する微分溶解エントロピー

一定圧力の下において、油脂に溶解している気体のモル分率の対数を温度の対数で微分して気体定数を掛ければ、微分溶解エントロピーを近似的に計算することができる^{(5a), (5b)}。Table-4 には Fig. 2~4 を用いて気体の圧力が 760 Torr のときの微分溶解エントロピーを計算した値を示した。

Table-4 Partial molar entropy of Solution of gases at 760 Torr (cal/mol, °K).

Gas \ Oil	Soydean	Olive	Linseed
Carbon dioxide	-7.15	-6.10	-9.94
Hydrogen	-11.76	—	—
Nitrogen	-7.23	—	—

3.4 気体を溶解した油脂の粘度

大豆油に種々の圧力で炭酸ガスを飽和して粘度を測定した結果を Table-5 に示す。ただし粘度の代わりに流下時間を取った。油脂中の炭酸ガス量の増加につれて流下時間はほぼ直線的に減少する。Table-6 に窒素を大豆油に飽和したときの流下時間を示した。いずれの場合

Table-5 Viscosity of soybean oil-carbon dioxide system (30°C).

Pressure of carbon dioxide (Torr)	Concentration of carbon dioxide (ml/g-oil)	Flow time t (sec)	$(t-t_0)/t_0$
0	0	866.9	0
207.8	0.308	858.8	-0.0093
331.0	0.487	852.1	-0.0171
509.7	0.479	844.8	-0.0255
839.2	1.231	833.4	-0.0387

Table-6 Viscosity of soybean oil-nitrogen system (30°C).

Pressure of nitrogen (Torr)	Concentration of nitrogen (ml/g-oil)	Flow time t (sec)	$(t-t_0)/t_0$
0	0	866.9	0
213.8	0.0258	866.9	0.0000
510.9	0.0627	867.0	+0.0001
760.0	0.0914	867.2	+0.0004

も、流下時間はそれぞれ 3 回の測定の平均値であつて、そのバラツキは ± 0.2 sec 以内である。窒素の場合は炭酸ガスの場合と異なつて、実験誤差をわずかに越える程度ではあるけれども、溶解量が増すにつれて流下時間が長くなっている。

一般に気体が液体に溶解したときの液体の粘度は、気体の溶解量の増加につれて減少するものであつて、たとえば液状炭化水素にメタンやプロパンなどが溶解すると粘度が著しく減少する⁽⁶⁾。しかし反対の例もあつて⁽⁷⁾このときは両成分の間になんらかの結合が起こり、成分の分子容が見掛け上大きくなったためと考えられている。

大豆油中に炭酸ガスが溶解したときの流下時間の減少を、分子容の小さい炭酸ガスが油脂の流動に対して潤滑的な役割りを果たしているとすれば、窒素を溶解した場合も同様に流下時間の減少をきたしてよいはずであるが、実験の結果はむしろかえつて増している。炭酸ガスや窒素が油脂に溶解したとき、両成分の間に見掛け上分子容を大きくするような強い力が作用するとは考えにくい⁽⁸⁾が、これら気体の微分溶解熱がどちらも負であり、しかもごくわずかではあるが窒素のその絶対値の大きいことがなんらかの関係を持つていてと考えられる。

実験の一部を手伝っていただいた太田 治氏に感謝する。この報告の一部は油脂討論会 (昭和 35 年 11 月 10 日) において講演した。

(昭和 41 年 9 月 22 日受理)

文 献

- Schmidt-Nielsen, S. *Academia Scientianum Fennica Annales*, a-29 (1927)
- F.C. Vibrans, *Oil and Soap*, 12, 14 (1935)
- P.S. Schaffer, H.S. Haller, *Oil and Soap* 20, 161 (1943)
- J.H. Hildebrand, R.L. Scott, "The Solubility of Nonelectrolytes" 3rd Ed., p. 129 (1950), Reinhold

- Publishing Co., New York
- 5a) Y. Kobatake, J.H. Hildebrand, *J. Phys. Chem.*, **65**, 331 (1961)
- 5b) J.M. Prausnitz, *Am. I. Chem. Eng. Jour.*, **4**, 269 (1958); J.M. Prausnitz, W.C. Edminster, K.C. Chao, *ibid.*, **8**, 214 (1960); J.M. Prausnitz, F.H. Shair, *ibid.*, **7**, 682 (1961)
- 6) 草野, 油化学, **7**, 406 (1958); **8**, 10, 16 (1959); **9**, 137 (1960); **13**, 185 (1964); 工化, **81**, 1246 (1958)
- 7) S. Glasstone "Textbook of Physical Chemistry" 2nd Ed., p. 696 (1953), MacMillan Co., London
- 8) B.H. Sage, J.E. Sherborne, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 954 (1935); J.P. Dola, R.T. Ellington, A.L. Lee, *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 484 (1964); A.L. Lee, B.E. Eakin, *ibid.*, **11**, 281 (1966)
- 9) J.R. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 626 (1925)

食用油の変敗臭に関する研究 (第 2 報)

構成脂肪酸と変敗臭の関係について

岩 田 直 樹・森 田 昌 治・太 田 静 行

味の素株式会社中央研究所 (川崎市鈴木町)

Rancid Flavor of Edible Oils. II.

Relationship between Rancidity and Fatty Acid Composition

Naoki IWATA, Masaharu MORITA and Shizuyuki ŌTA

Food Research Division, Central Research Laboratories, Ajinomoto Co., Inc.
(Suzuki-chō, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken)

This study aims at to elucidate the nature and chemical component of rancid flavor of oils which are differently oxidized and also to discuss the effect on such rancidities by the different fatty acid composition of oils and by the different extent of the oxidation.

The flavors of rancid soybean, corn and olive oil were evaluated by the organoleptic method and the natures of their flavors were described. Although the difference in the quality of rancid flavor in these oils was small, the flavor of each oil was rather characteristic; namely the "green" and "fishy" flavor were predominant in rancid soybean oil, "haylike" flavor in rancid corn oil, and so-called "heavy" flavor in rancid olive oil.

The chromatographic analyses on the volatile components of these rancid oils showed that these fractions were mainly composed of the degradation products of linoleic acid. A considerable amount of the decomposition products of linolenic acid were seen in the volatiles of rancid soybean oil, while a small amount of the decomposition products of oleic acid, which were scarcely found in other oils, were detected in the volatiles of rancid olive oil.

Slight difference in rancid flavor of these oils appears to depend on the difference in the quantity of volatile compounds and also on the difference in the fatty acid composition of original oils. The intensity of rancid flavor in these oils seems to correlate with their peroxide value and is independent of their fatty acid composition.

1 緒 言

著者らは前報¹⁾において大豆油の変敗臭の成分について検索を行ない、この結果、大豆油の変敗臭の成分は主として飽和および不飽和のアルデヒドであるが、低級脂肪酸、アルコールなども存在し、大豆油の変敗臭はグリ

セリドの多種類の分解物によって構成されていることを報告した。

以上のように、変敗臭の成分は非常に複雑な組成であって、著者らは 20 種以上の成分を同定したが、未確認の成分が約 20 種あり、存在を確認できないほどの微量成分を含めればその種類は膨大な数になると思われる。