食 用 油 の 蒸 気 圧 の 測 定

村田 敏*・田中史彦*

Measurements of Vapor Pressure of a Series of Edible Oils

Satoshi MURATA* and Fumihiko TANAKA*

* Faculty of Agriculture, Kyushu Univ., 6-10-1, Hakozaki,
Higashi-ku, Fukuoka, 812 Japan

The vapor pressure of a series of edible oils (soybean oil, rape seed oil, cotton-seed oil, safflower oil, rice wax and sesame oil) were measured in a range of 250 to 330°C using an assembly of U-tube mercury manometer and vacuum pump. The application of the Riedel's type equation to the results was tried to obtain relationship between the vapor pressure and the temperature. The results obtained could be summarized, as follows: (1) The vapor pressure increased with increasing temperature. For soybean oil, rape seed oil, cotton-seed oil and rice wax they showed sigmoid curves which had a inflection point at about 290°C. As to sesame oil the curve had the constant value in a range from 280 to 300°C. Only in safflower oil the curve showed simple exponential type. (2) Generally, vapor pressure was estimated from the integral of the Clausius-Clapeyron's equation assuming constant evaporation heat. Such equation could not express on these sigmoid type curves. Thus the Riedel's type equation with 4 parameters was introduced. As the results, the data of each oil could be fitted to the equation by the least squares method as follows: $\ln P_{VP} = A + B \cdot T^{-1} + C \cdot \ln T + D \cdot T^6$. The results agreed well with the experimental results whose standard deviations were in the range of 0.3026 ~ 0.9043 kPa. The latent heat of evaporation could be estimated from the Equation.

(Received Sep. 17, 1991)

真空フライや加圧フライなどの油密閉形の調理装置の設計や利用において、装置中の大気、水蒸気および熱媒体である食用油について、その蒸気分圧を推定することが必要である。にもかかわらず、数種類の脂肪酸混合物である食用油の蒸気圧特性に関する研究はきわめて少なく、組織的な測定結果に関しては、まず無いといってもよいのが現状である。

今回、代表的食用油 6 種の蒸気圧を 250~330°C の範囲に渡って直接法により測定したので、その結果を報告する。

また、基礎データに Riedel 型の蒸気圧式を適用し¹⁾²⁾、解析した結果、極めて良い適合性を得たのであわせて報告する。

測 定 方 法

1. 供試材料

本測定に供試した食用油は大豆油、菜種油、綿実油、サフラワ油のサラダ油 4 種類と、米ぬか白絞油、胡麻油の計 6 種類である。その一般性状および脂肪酸組成を Table 1 に示す。この一般性状および脂肪酸組成は文献値に近いものである³⁾。これらの試料液体中に空気などの気体が溶存していると、正確な測定値が得られないため、測定前に油回転式真空ポンプ（佐藤真空機械工業 真空度 1.33×10^{-4} kPa, 排気量 $20 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ ）により脱気を行い、測定に供試した。

* 九州大学農学部 (〒812 福岡市東区箱崎 6-10-1)

Table 1 Chemical characteristics and components of fatty acid for each oil

	Soybean oil	Rape seed oil	Cotton seed oil	Safflower oil	Rice wax	Sesami oil
Chemical characteristics (-)						
Acid value	0.06	0.04	0.06	0.05	0.08	1.88
Saponification value	189.3	186.5	191.0	190.8	185.4	190.0
Iodine value	133.0	116.9	116.1	144.2	109.9	113.3
Components of fatty acid (%)						
C _{14:0} Myristic acid	0.1	0.1	0.8	0.1	0.3	—
C _{16:0} Palmitic acid	10.7	3.8	20.6	6.9	16.3	9.2
C _{16:1} Palmitoleic acid	0.2	0.2	0.7	0.1	0.3	0.2
C _{18:0} Stearic acid	3.8	1.7	2.5	2.4	1.8	5.2
C _{18:1} Oleic acid	22.6	59.5	17.6	14.3	40.0	38.0
C _{18:2} Linoleic acid	53.8	21.0	55.2	73.4	37.6	45.4
C _{18:3} Linolenic acid	7.3	9.8	0.4	1.2	1.8	0.7
C _{20:0} Arachidic acid	0.4	0.6	0.5	0.4	0.7	0.7
C _{20:1} Icosenoic acid	0.3	1.7	0.3	0.4	0.8	0.3
C _{22:0} Behenic acid	0.7	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2
C _{22:1} Erucic acid	—	0.7	—	—	—	—
Others	0.1	0.6	1.2	0.5	0.2	0.1
Molar mass (kg/Mol)	287.87	281.79	275.65	279.49	277.71	279.57

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

2. 測定装置

測定に使用した測定装置を Fig. 1 に示す。各々の機器間は耐圧ゴム管で接続され、気密性を高めるため接続部には真空用シリコンを塗っている。ただし、試料瓶と等圧計の接続はすり合わせとする。この時、真空系の漏れは水銀マンオメータ（内径φ6.0 mm）では読み取れない程度である。測定はアイソテニスコープを用い、静法により蒸気圧の測定を行う^{(4)~(6)}。このアイソテニスコープは Fig. 1 中 A 部が試料瓶であり、容積は約 25 ml、等圧計部は約 10 ml である。加熱、減圧により A 部から蒸発した試料が還流冷却器により冷却され、液体となり B 部に溜まる。この時 AC 間は試料蒸気で満たされ、B 部が感度の良い U 字管マンオメータとして働くとともに、A 部の試料を直接外気に触れさせないという利点をもつ。このため、より精密で、外気からの影響の少ない測定が可能となる。さらに外気からの影響を除くため、圧力調節の際は不活性の窒素ガスを流入させる。加熱はガスレンジにより行い、約 330℃ で昇温可能なシリコンオイルを熱媒体として用いる。また測定中はシリコンオイルを攪拌器（ヤマト科学 LABO-STIRRER）により攪拌し続け、熱媒体のシリコンオイルの温度を線径φ0.3 mm クロメル-アルメル熱電対を接続した打点

記録計(横河北辰電器 Model 4156)により読み取る。測定範囲内においてシリコンオイル温度と、真空系内の蒸気の温度はほぼ等しく、今回はシリコンオイル温度を蒸気温度と見なし測定を行った。

3. 測定方法

まずすり合わせの試料瓶を取り外し、メスシリンダーで計量した試料を 20 ml 入れる。これを装置にセットし、室温(ほぼ 30℃)のままで先述の真空ポンプにより約 2 時間脱気を行う。さらに真空ポンプは稼働させたまま加熱をはじめ、等圧計の B 部に試料が約半分溜まる 240℃ 前後まで脱気を続ける。この方法によると、試料を装置中に保持したまま測定を開始できるという利点があり、気体の戻りも無く効果的である⁹⁾。また、食用油の組成成分である各種脂肪酸は、220~250℃ で蒸気圧 1~3 kPa (10~30 mbar) に達することから⁹⁾、250℃ で測定を始めるよう 240℃ を脱気終了温度とした。ここで系を閉じ、直空ポンプを止め脱気を終了する。この昇温および脱気に要する時間は約 1 時間である。

今回の測定は加熱過程で行い、圧力調節系の圧力調節は Fig. 1 中の活栓 K_2 , K_3 の開閉によって行う。蒸気温度が 250℃ になる前に圧力調節系の圧力を上げ、C 液面が B 液面よりやや高くなるように調節する。そして昇温とともに液面がバランスする時の温度と圧力調節系の圧力を先述の打点記録計と水銀マンオメータでそれぞれ 0.1℃, 0.1 mm Hg まで読み取り、記録する。この操作を 330℃ まで繰り返し行う。この時、蒸気中に圧力調節系の窒素ガスが入らないよう注意する。なお、大気圧は装置の活栓 K_2 の端に真空水銀マンオメータを接続し、真空ポンプを稼働させ、その読みと水銀マンオメータの差圧を読み取り、脱気終了後と測定終了後の大気圧の平均を測定中の大気圧とした。測定前後では大気圧はいずれも同じ値を示した。また、今回の全測定で大気圧は kPa 換算で 100.66~101.86 kPa (1006.6~1018.6 mbar) であった。

測定結果および考察

1. 食用油の蒸気圧

6 種類の食用油について蒸気圧の加熱測定を行った。Fig. 2~7 に温度と蒸気圧の測定値を示す。一般に、混合物の蒸気圧は、その組成成分の各々の示す蒸気圧と大きくは違わず、成分の蒸気圧が低ければ混合物の蒸気圧も当然低くなる⁶⁾。本測定から得た食用油の蒸気圧は、いずれもその組成成分の各種脂肪酸が示す蒸気圧の範囲内にあった⁷⁾。しかし、各種組成脂肪酸の蒸気圧が温度

Fig. 2 Vapor pressure plotted against temperature for soybean oil

Fig. 3 Vapor pressure plotted against temperature for rape seed oil

Fig. 4 Vapor pressure plotted against temperature for cotton-seed oil

について指数的に増加するのに対し、食用油の蒸気圧は複雑な増加の傾向を示す。Fig. 2 は大豆サラダ油の蒸気圧曲線図であり、縦軸に蒸気圧を kPa、横軸に温度を °C で示している。加熱とともに蒸気圧は上昇するも

Fig. 5 Vapor pressure plotted against temperature for safflower oil

Fig. 6 Vapor pressure plotted against temperature for rice wax

Fig. 7 Vapor pressure plotted against temperature for sesame oil

の、290℃程まで上に凸のカーブを描き、その後変曲して下に凸のカーブを描き増加している。この傾向は菜種サラダ油 (Fig. 3)、綿実サラダ油 (Fig. 4) についても同様に見られ、いずれも 290℃前後にその変曲があった。なお、この 3 種はいずれも組成的に第 1 成分脂肪酸が 53.8~59.5%、第 2 成分が 20.6~22.6% であった。Fig. 5 はリノール酸含有率の 73.4% と非常に高いサフラワサラダ油の蒸気圧図である。この蒸気圧増加傾

向は先述の 3 種とは異なり、下に凸のカーブを描いて、指数的に増加している。これはリノール酸の含有率に比べ、他の脂肪酸含有率が低いため第 1 成分であるリノール酸への組成依存性が高くなったためと考える。次に、Fig. 6 は米ぬか白絞油の蒸気圧図である。測定値カーブは 250~270℃で急激に増加し、Fig. 2~4 同様、290℃程で測定値の変曲する点が見られる。しかし、この前後における傾きは先の大豆油、綿実油、菜種油より小さいものとなっている。最後に胡麻油について見てみる (Fig. 7)。昇温過程中 280℃までは他の食用油同様、蒸気圧は増大し、その示す値は供試材料中最も大きくなっている。しかし、ここから 300℃前後まで蒸気圧は一定のまま推移しており、その後再び増加を始めるが 324℃で 27.73 kPa と 6 種類中最も小さな値となっている。蒸気圧が一定のまま推移する区間は胡麻油の熱に対する安定性によるものと考えられるが、この蒸発機構解明にはさらなる今後の研究が必要である。

2. 計算式のあてはめ

食用油は前述したように多くの脂肪酸の混合物であって純物質ではない。しかし、混合物であっても、混合液のエントロピ、エンタルピ、自由エネルギー、体積と平衡する気体の全圧、エントロピ、エンタルピ、自由エネルギー、体積を考えれば、やはり Clapeyron-Clausius 式が成立し、純粋物質同様、その蒸気圧 (全圧) は次の積分によって計算されるはずである。

$$\frac{d \ln P_{UP}}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_v}{R \Delta Z_v} \quad (1)$$

ここに P_{UP} : 食用油の蒸気圧 (kPa),

R : ガス定数 = 8.31434 kJ/(K · Mol)

T : 絶対温度 (K), A, B, C, D : 定数

この右辺の分子は蒸発の潜熱であり、分母の Z は理想気体との相違を示すもので次式で示される。

$$\Delta Z_v = P (V_v - V_l) / (RT) \quad (2)$$

ここに

V_v : 気体の体積 (m^3/Mol), V_l 液体の体積 (m^3/Mol)

しばしば、式 (1) の右辺を定数とした積分式が用いられるが、適応する温度範囲は狭く⁸⁾、この複雑な実験結果を説明するには不適當である。そこで、蒸発潜熱を温度の一次式⁹⁾として積分し、また比熱および ΔZ_v について Siedel の補償を加えた次式を用いた。

$$\ln P_{UP} = A + B \cdot T^{-1} + C \cdot \ln T + D \cdot T^6 \quad (3)$$

この式の右辺の第 2 項までが、式 (1) の右辺を定数と見なしたものであり、第 3 項が潜熱の温度一次式によ

て導き出される。第4項が Riedel の補償の項である。

係数は測定データをもとに最小二乗法により算出し、各々の供試材料について蒸気圧式を求めた。Fig. 2~4 の実線は式 (3) による計算値である。また、Table 2 に式 (3) にあてはめの結果得られた各種食用油の蒸気圧式パラメータ A ~ D の値と標準偏差 σ (kPa) を示す。この Table 2 に示すように、パラメータ A と D は正で B と C は負となる。なお、C, D の絶対値が大きいほどシグモイド曲線の曲率の変化は大きく、C, D の絶対値の小さいサフラワ油の蒸気圧については指数的增加傾向を示す。また、いずれの食用油についても標準偏差

σ は小さく、式 (3) の適合性は極めて良好である。装置設計や調理のシミュレーション¹⁰⁾に際し、必要となる食用油蒸気圧の計算式としては十分な実用性をもつものである。なお、この Riedel 型の式 (3) により算出した 250~330℃ の温度範囲の蒸気圧を 5℃ 毎に Table 3 に示す。

3. 蒸発の潜熱

Table 2 の値から計算してわかるように、この実験において Riedel の補償項は、他の項に比べ 1 000 分の 1 程度であり、実際上無視してよい値と考えられる。すなわち (1) において ΔZ_v は定数であると考えてよい。

Table 2 Parameters in eq. (3) and its standard deviation for each oil

	Parameters				Standard deviation σ (kPa)
	A	B	C	D	
Soybean oil	2.3028×10^4	-1.5564×10^6	-3.2111×10^3	2.3744×10^{-15}	9.043×10^{-1}
Rape seed oil	2.4797×10^4	-1.6673×10^6	-3.4607×10^3	2.6604×10^{-15}	3.898×10^{-1}
Cotton-seed oil	1.9249×10^4	-1.3049×10^6	-2.6828×10^3	1.9609×10^{-15}	3.026×10^{-1}
Safflower oil	1.4982×10^4	-1.0100×10^6	-2.0901×10^3	1.6410×10^{-15}	5.612×10^{-1}
Rice wax	2.1893×10^4	-1.4828×10^6	-3.0517×10^3	2.2349×10^{-15}	7.850×10^{-1}
Sesami oil	2.6439×10^4	-1.7796×10^6	-3.6890×10^3	2.7598×10^{-15}	6.944×10^{-1}

Table 3 Calculated values of vapor pressure

Temperature (°C)	Pressure (kPa)					
	Soybean oil	Rape seed oil	Cotton seed oil	Safflower oil	Rice wax	Sesami oil
250	2.637	2.143	2.376	2.127	1.956	3.676
255	4.264	3.380	3.749	3.087	3.210	5.687
260	6.228	4.822	5.415	4.221	4.770	7.863
265	8.335	4.323	7.252	5.490	6.509	9.881
270	10.373	7.738	9.112	6.857	8.267	11.475
275	12.174	8.978	10.871	8.304	9.905	12.518
280	13.665	10.028	12.458	9.842	11.347	13.036
285	14.874	10.946	13.875	11.520	12.593	13.167
290	15.916	11.852	15.189	13.441	13.714	13.104
295	16.972	12.919	16.529	15.772	14.846	13.051
300	18.277	14.387	18.082	18.783	16.181	13.211
305	20.145	16.606	20.107	22.903	17.980	13.800
310	23.028	20.159	22.978	28.850	20.626	15.106
315	27.660	26.110	27.284	37.875	24.734	17.590
320	35.373	36.603	34.031	52.276	31.387	22.120
325	48.792	56.335	45.071	76.528	42.687	30.498
330	73.544	96.565	64.077	119.868	62.970	46.794

Table 4 Parameters in eq. (5)

	Parameters		
	e	f	g
Soybean oil	4.6404×10^4	-9.5739×10^1	4.2476×10^{-16}
Rape seed oil	4.9194×10^4	-1.0211×10^2	4.7097×10^{-16}
Cotton-seed oil	3.9359×10^4	-8.0919×10^1	3.5487×10^{-16}
Safflower oil	3.0046×10^4	-6.2177×10^1	2.9290×10^{-16}
Rice wax	4.4393×10^4	-9.1364×10^1	4.0146×10^{-16}
Sesami oil	5.2924×10^4	-1.0971×10^2	4.9245×10^{-16}

更に、水の場合を考えて、液状油脂の体積は蒸気の体積の 1000 分の 1 程度と考えられるし、蒸気も理想気体に近似してよいと思われる。すると、

$$\Delta Z_v \approx 1 \quad (4)$$

が得られる。したがって、蒸発の潜熱は次式で示すことが出来る。

$$\begin{aligned} \Delta H_v &= R(-B + C \cdot T + 6D \cdot T^2) \\ &\quad (\text{kJ/Mol}) \\ &= (R/M)(-B + C \cdot T + 6D \cdot T^2) \\ &\quad (\text{kJ/kg}) \\ &= e + f \cdot T + g \cdot T^2 \quad (\text{kJ/kg}) \quad (5) \end{aligned}$$

ここに、M: 分子量 (kg/Mol)。

この分子量は Table 1 の成分から計算出来る。

Table 4 に式(5)における e, f, g の値を示す。

例えばサフラワ油の 300°C における蒸発の潜熱は 360.21 kJ/kg である。

要 約

大豆油、菜種油、綿実油、サフラワ油、米ぬか白絞油、胡麻油の 6 種類の食用油について蒸気圧の測定を行った結果、以下の知見を得た。

(1) 先述の食用油の蒸気圧曲線が明かとなり、そのうち大豆サラダ油、綿実サラダ油、菜種サラダ油、米ぬか白絞油についての蒸気圧曲線は、その増加傾向が 290°C 前後で変わることが分かった。サフラワサラダ油については指数的增加の傾向を示すことが、また、胡麻油については 280~300°C の間で蒸気圧一定の状態があることが分かった。

(2) 測定データに非線形の Riedel 型の蒸気圧式を最小二乗法によって当てはめた。その結果、極めて適合性は良好であり、その計算式

$$\ln P_{VD} = A + B \cdot T^{-1} + C \cdot \ln T + D \cdot T^6$$

は食用油の蒸気圧を算出する際、実用上極めて有用であることが示された。

今回の測定に当たって、測定材料である食用油を成分表とともに提供下された(財)日本食品油脂検査協会専務理事 新谷 助 氏に深甚の謝意を表します。

また、実験に協力された学生徳永淳一君に謝意を表します。

文 献

- 1) RIEDEL, L.: *Chemie Ingenieur Technik*, 26, p. 83 (1954).
- 2) RIEDEL, L.: *Chemie Ingenieur Technik*, 26, p. 679 (1954).
- 3) 阿部芳郎: 油脂油糧ハンドブック (幸書房, 東京), (1988).
- 4) 千原秀昭: 物理化学実験法, 第 3 版 (東京化学同人, 東京), p. 81 (1988).
- 5) 後藤廉平: 物理化学実験法, 改訂版 (共立出版, 東京), p. 39 (1965).
- 6) 日本化学会編: 新化学実験講座 2, 基礎技術 1, 熱・圧力 (丸善, 東京), p. 351 (1977).
- 7) 日本化学編: 化学便覧, 基礎編 II, 改訂 2 版 (丸善, 東京), (1975).
- 8) 平田光穂他 3 訳, ROBERT, C.R., JOHN, M.P. and THOMAS, K.S. 著, 気体, 液体の物性推算ハンドブック第 3 版 (マグロウヒルブック, 東京), p. 182 (1985).
- 9) 内田秀雄: 湿り空気と冷却塔 (裳華房, 東京), p. 7 (1965).
- 10) 村田 敏・中田恭弘・宮内樹代史: 第 50 回農業機械学会講演要旨, p. 339 (1991).

(平成 3 年 9 月 17 日受理)