報 文

食用油脂の示差熱分析 (第 3 報)

硬化大豆油および液体大豆油混合物

の連続降昇温示差熱分析について

新谷 勲*・丸山 武紀*・今村 正男*・松本 太郎**

* 財団法人全日本マーガリン協会 (東京都中央区日本橋浜町 3-30)

** 日本大学理工学部 (東京都千代田区神田駿河台)

Differential Thermal Analysis of Edible Fats and Oils. III.

Continuous Cooling and Heating DTA of Hardened Soybean Oil and
Mixture of Hardened and Liquid Soybean Oil

Isao NIYA*, Takenori MARUYAMA*, Masao IMAMURA* and Tarō MATSUMOTO**

* Japan Margarine & Shortening Makers Association, Foundation (30, Nihonbashi Hamachō
3-Chōme, Chūō-ku, Tokyo)

** Faculty of Science & Engineering, Nihon University (Surugadai-Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo)

Seven samples of liquid soybean oil, #135 (I.V. 136.2) and 6 kinds of its serially hardened oil including #120 (I.V. 119.8), #100 (100.6), #80 (83.1), #60 (56.5), #30 (31.1) and #0 (1.7); and another seven samples of #135 oil admixed with fully hardened soybean oil #0 by ratio of 95, 90, 75, 10 and 5%, were submitted to continuous cooling and heating differential thermal analyses (DTA) from -90° to $+80^{\circ}\text{C}$.

1) Cooling DTA of the unhardened soybean oil (#135) showed three small exothermic peaks in the temperature range below 0°C . These peaks subsequently transited to the higher temperature side with higher degree of hardening, and the peaks transit to temperature above 0°C from #80 and above, the shapes becoming simpler.

2) Continuous heating DTA resulted in three endothermic peaks in unhardened #135, the peaks being sharper than those in the case of cooling DTA. These became larger with higher degree of hardening, and the final melting peak transited to the higher temperature side. The peaks were sharper than in the case of cooling DTA.

3) Cooling DTA of liquid soybean oil mixed with 90 and 95% of fully hardened soybean oil showed only one large exothermic peak at $45\sim 46^{\circ}\text{C}$, but those mixed with 25~75% of hardened oil showed two exothermic peaks.

4) Continuous heating DTA of the liquid oil mixed with 90 or 95% of fully hardened oil showed the exothermic peaks generally observed on heating DTA, different from those in the cooling DTA. Liquid oils mixed with less than 90% of hardened oil showed the peaks of liquid oil in the low temperature area. A phase diagram is obtained by plotting these endothermic peaks against the mixing ratio of hardened oil.

1 緒 言

前報¹⁾では順次硬化度を変えた油脂について 0°C から

温度を上げた昇温示差熱分析 (以下昇温 DTA) を行なったところ硬化度の差により特徴的な曲線を示すと報告した。純トリグリセリドが 2 種以上混合されると、その

個々のトリグリセリドにみられない物理的性質を示すことが古くから知られており、このような状態図 (phase diagram) については Kerrigda²⁾, Lutton³⁾ および Moran⁴⁾らにより二元系トリグリセリドの T - x diagram (T : 温度, x : 成分) が報告されている。

それによるとトリグリセリド混合物は一般に混晶を形成する傾向が強く、トリステアリン-トリラウリン系や、トリパルミチン-オレオジパルミチン系のように二成分の融点差が比較的少ない場合混晶を形成しているものとみなすことができる。しかしトリステアリン-トリオレイン系のように二成分の融点差がきわめて大きい場合には混晶は形成されないものといわれている。

天然固形脂や硬化油のグリセリド組成は非常に複雑であるにもかかわらずあたかも単一物質のような物理的性質を示すが本研究では極端に融点の異なる極度硬化大豆油と未硬化液体大豆油の混合系について連続的に降温, 昇温 DTA を行ない結晶化挙動および融解挙動について検討を行なった。また順次硬化した硬化度の異なる大豆油についても同様の分析を行ない、さらに昇温速度と転移現象についても検討を加えたので報告する。

2 試料および実験方法

2.1 試 料

試料は同一ロットで大豆油 #135 (I.V. 136.2, 以下同様) を前報¹⁾ 同様の条件で順次硬化して得た #120 (119.8), #100 (100.6), #80 (83.1), #60 (56.5), #30 (31.1) および極度硬化 #0 (1.7) の 7 試料である。その一般性状および脂肪酸組成は Table-1 に示すとおりである。また混合試料は未硬化大豆油 #135 に上記の #0 が 95, 90, 75, 50, 25, 10 および 5% 含まれるように混合して得た 7 試料である。

2.2 実験方法

試料は 170~200 mg を石英セルに入れ +80°C, 10 min で完全に融解したのち -3°C/min の降温速度で -90°C まで降温し降温 DTA 曲線を求めた。ついでただちに 3°C/min の昇温速度で -90°C から 80°C まで加熱し昇温 DTA 曲線を求めた。なお前報では昇温速度

1°C/min で行なったので極度硬化油 #0 について昇温速度の差による DTA 曲線の変化についても合わせ検討を行なった。測定装置は理学電機製連続高低温示差熱分析機で感度はフルスケール $\pm 100 \mu V$ である。

なお固体脂指数 (S.F.I.) は Fulton ら⁵⁾ の装置方法により, P.O.V., A.V., S.V., I.V., mp (上昇法) は基準油脂分析試験法⁶⁾, 脂肪酸組成は前報¹⁾ 同様 GLC で求めた。

3 実験結果および考察

3.1 S.F.I. 曲線

硬化度別の S.F.I. 曲線は Fig.-1 に示すように硬化度が進むに従って常温での S.F.I. 値が増加しとくに C₁₈ 飽和酸が 50% を越す #30, #0 の曲線は著しく可塑性範囲が狭いことを示している。しかしいずれも温度の上昇とともに直線的に S.F.I. 値の減少が観察される。

混合油の S.F.I. 曲線は Fig.-2 に示すように極度硬化大豆油が 5% 混入されただけで S.F.I. 値が 0 となる温度が急激に高くなり約 50°C を示す。しかも 30°C 以下では同一の S.F.I. 値を示し、これと同様の現象がほかの配合油についてもみられた。なお低温において S.F.I. 値が混合 % より常に高い値を示しているのは液相線と固相線が平行していることと、固体脂から液体脂への熱膨張率は 0.1 ml/g であるなどの仮定⁷⁾ から大豆油の場合いくぶんはずれているためと考えられる。

3.2 硬化大豆油の DTA

3.2.1 降温 DTA

未硬化大豆油 #135 は Fig.-3 に示すように 0°C 以下の温度領域に 3 個の小さな発熱ピークを示し, #120, #100 と硬化が進むに従いピークは順次高温側に移行するもののきわめて小さい発熱ピークであり依然結晶化温度は 0°C 以下の温度領域である。

#80 では発熱ピークはプラス温度領域に移行するとともにピークも大きく単純となる。これは Table-1 に示すように飽和酸量は #100 と大差ないにもかかわらず C_{18:1} トランス酸含量が 50% 以上に増加したためとみられる。#60, #30 は飽和酸が多くなり、結晶化温度はよ

Table-1 Properties and fatty acid components of hardened soybean oil.

		P.O.V.	A.V.	mp (°C)	S.V.	I.V.	F. A. (%)							
							C ₁₀	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C _{18:1}	C _{18:1} (trans)	C _{18:2}	C _{18:3}
Soybean oil	#135	10.4	0.20	—	195.6	136.2	0.2	0.2	11.7	3.4	20.5		56.3	7.7
Hardened soybean oil	#120	9.0	0.24	—	194.4	119.8	0.3	0.4	12.0	3.5	30.3	4.5	51.5	2.0
"	#100	3.9	0.24	—	193.8	100.6	0.3	0.4	11.8	5.1	52.5	33.2	28.3	1.6
"	#80	1.6	0.24	30.5	193.1	83.1	0.2	0.4	11.8	6.0	68.9	53.0	11.9	0.7
"	#60	0.1	0.24	41.0	192.8	56.5	0.2	0.4	11.9	16.3	68.9	61.7	2.3	
"	#30	0	0.26	58.0	191.4	31.1	0.3	0.4	11.8	52.5	35.0	32.2		
"	#0	0	0.29	66.0	189.8	1.7	0.3	0.4	11.7	87.5				

(t): trans acid

Fig.-1 S.F.I. curves of hardened soybean oil.

Fig.-2 S.F.I. curves of soybean oil containing hardened soybean oil.

に大きく最終融解ピークが順次高温側に移行し、いずれも降温 DTA の場合よりピークがシャープとなる。

これら硬化度の差により明確な特徴を示すことから工場における硬化油の品質管理手段として信頼性、時間および労力の点から充分満足できる手段であると考えられる。とくに降、昇温を連続的に行なうことができ、しかも昇温 DTA の方がより明確である。

3.2.3 昇温速度の検討

前報¹⁾では昇温速度 1°C/min で行なったがグリセリドの融解温度は結晶化条件によって大きく異なるため当然昇温速度の相異によっても DTA 曲線およびピーク温度は異なる。一例として #0 について 1, 3, 5, 10 および 15°C/

Fig.-3 Cooling DTA curves of hardened soybean oil.

り高く、ピークも大きくしかも 1 個示すのみである。豚脂、牛脂の降温 DTA⁷⁾ では明りょうな発熱ピークが 2~3 個観察されたのに対しこの硬化度の高い大豆油は組成が単純になるためと考えられる。

3.2.2 昇温 DTA

前報¹⁾では硬化度別のテンパリングの差による DTA 曲線の変化について 0°C から融解までの昇温 DTA を行なったが、その場合結晶転移の検討はできても 0°C 以下の融解挙動については検討することができず硬化度の低い #100 以下のようなものについては測定不可能であった。本研究の -90°C からの昇温 DTA は Fig.-4 に示すように #135 は降温の場合と同様 3 個のピークが明確に認められる。硬化度が進むに従ってピークはさら

Fig.-4 Heating DTA curves of hardened soybean oil.

min の昇温速度で測定した結果は Fig.-5 に示すとおりで、1°C/min では 51°C に 1 個の発熱ピークと 62°C および 69°C に 2 個の吸熱ピークが現われ、3°C/min では発熱ピークは 55°C に現われ吸熱ピークは 51°C と 66°C に観察された。本報では 3°C/min で行なったため同じ極度硬化大豆油でも前報の場合とはかなり異なった曲線となっている。

また 5, 10°C/min の場合は 3°C の場合と曲線としてはあまり変わりがないようであるが発熱ピークはみられず 2 個の吸熱ピークはやや高温側に移行する。15°C/min では 67°C の大きな吸熱ピーク 1 個のみとなる。これはゆっくり加熱して融解させれば再現性のある安定型の融解温度が得られる。

3.3 混合油の DTA

Fig.-5 Influence of heating rate at fully hardened soybean oil (#0).

Fig.-6 Cooling DTA curves of soybean oil containing hardened soybean oil.

3.3.1 降温 DTA

混合油の降温 DTA 曲線は Fig.-6 に示すとおりであるが、極度硬化大豆油 #0 が 100% の場合は 46°C にきわめて大きな発熱ピーク 1 個が観察されたのみであった。冷却過程に結晶転移による発熱あるいは吸熱ピークの出現が予想されたのであるがこの測定条件では結晶化ピークのほかに異常ピークを認めることはできず、したがって転移は起こらなかったものと思われる。#0 を 95, 90% 混入の場合も #0 が 100% の場合と同様発熱ピーク 1 個を示すのみで、混入液体油に該当するピークはいずれも検出することはできなかった。

しかし #0 の混入量が 75~25% の範囲内ではいずれも明らかな 2 個の発熱ピークを示した。その高温側のピークは極度硬化油のまた低温側のピークは液体大豆油の、それぞれ結晶化による発熱ピークと考えられる。さらに混入液体量が増加するにつれ、マイナス温度領域に多数のピークが出現してくるが、これらは液体大豆油としての結晶転移によるものでなく

Fig.-7 T - x diagram of binary of soybean oil and hardened soybean oil by cooling.

液体大豆油を構成する多種類のグリセリドがそれぞれ結晶化するため出現したものと考えられる。

さきに著者らは豚脂に牛脂を混入した降温 DTA 曲線について検討したところ牛脂が 5% 混入された場合であっても牛脂に相当する発熱ピークを観察することができた。しかし常温で液状に近い馬脂が混入された場合、含有量が少量では馬脂に相当する発熱ピークを検出することはできず 20% 以上混入されなければ検出できないと報告した⁷⁾。本研究でも液体大豆油が少量混入された場合には液体大豆油に相当するピークが観察されなかった。これらは一般的に固体脂に比べ液体脂の結晶化エネルギーが小さいためと考えられる。

つぎに各 DTA 曲線の最高温側発熱ピークを硬化大豆油の結晶化温度、最低温側発熱ピークを液体大豆油の結晶化温度と考えて、組成に対してピーク温度をプロットすると Fig.-7 に示すように L, L-S, S が得られる。極度硬化大豆油に少量の液体大豆油が混入された場合 (5%), 凝固点の大きな降下はみられないが、逆に液体大豆油に極度硬化大豆油が 5% 混入されると凝

Fig.-8 Heating DTA curves of soybean oil containing hardened soybean oil.

固点は著しく上昇する, またこの系においては共晶点を観察することはできなかった。

3.3.2 昇温 DTA

混合油の DTA 曲線は Fig.-8 に示すように Fig.-4 に示すおのおのの硬化度別 DTA 曲線とは異なる傾向を示す。極度硬化大豆油 95, 90% 混入の液体大豆油の含有量が少ない試料の DTA 曲線では, 昇温過程に起こる転移による発熱ピークおよび吸熱ピークが明らかに観察される。

二成分系からなるグリセリドの固溶度 (solid solubility) は一般に高融点グリセリドへの低融点グリセリドの溶解度が低融点グリセリドへの高融点グリセリドの溶解度よりも大きい^{9), 10)} といわれている。Fig.-6 の降温 DTA 曲線および Fig.-8 の昇温 DTA 曲線に示したように, 極度硬化大豆油に液体大豆油が少量混入されても, 液体大豆油に相当する発熱ピークあるいは吸熱ピークはいずれも観察できなかった。一方液体大豆油に極度硬化大豆油が少量混入された場合極度硬化大豆油に相当する発熱ピークおよび吸熱ピークを検出できたのは不飽和グリセリドと飽和グリセリドの結晶化および融解熱量が異なるためと思われる。

すなわち脂肪酸およびグリセリドの融解熱は分子鎖が長くなるにつれて大きくなり, また不飽和度が高くなるほど少なくなるといわれ¹⁰⁾, また種々の極度硬化植物油の融解熱は 45~52 cal/g と報告されている¹¹⁾。したがって液体大豆油の混入量が増加するにつれ DTA 曲線のピークが相対的に小さくなるのはこのためであろう。また液体大豆油が最低温領域でも結晶転移ピークがみられないのは極度硬化大豆油に比べそのグリセリド組成が複雑であるため発熱ピークと吸熱ピークが相殺されているためであろう。

Fig.-8 より極度硬化大豆油および液体大豆油に相当する吸熱ピーク温度を混合組成比に対してプロットすると Fig.-9 に示すような状態図が得られる。Fig.-7 と同様液体大豆油に少量の極度硬化油が添加されるとその融点は著しく上昇することが判明した。しかし低温側のピーク温度はあまり影響されない。したがって Fig.-7 の場合と同様 L 領域は極度硬化大豆油, 液体大豆油とも

Fig.-9 T - x diagram of soybean oil and hardened soybean oil by heating DTA.

に液相であり, L-S の領域では極度硬化大豆油は固相, 液体大豆油は液相, S 領域は極度硬化大豆油, 液体大豆油はともに固相であることを示している。

(昭和 44 年 4 月 3 日受理)

文 献

- 1) 新谷, 丸山, 今村, 松本, 油化学, **18**, 459 (1969)
- 2) R. Kerrigda, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4577
- 3) E.S. Lutton, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **32**, 49 (1955)
- 4) D.P.J. Moran, *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **40**, 412 (1963)
- 5) N.D. Fulton, E.S. Lutton, R.L. Wille, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 98 (1954); 前稿, 油化学, **10**, 543 (1961)
- 6) 日本油化学協会 “基準油脂分析試験法” (1966), 朝倉書店
- 7) 今村, 新谷, 丸山, 松本, 昭和 43 年 10 月油化学 研究 発表会講演 (東京); 油化学掲載決定
- 8) H.A. Boekennoogen “Analysis and Characterization of Oils, Fats and Fat Products” Vol. 1, p. 125-30 (1964), Interscience Publishers, London
- 9) P.W. Hendrikse, J. Hannevijk, A.J. Haighton, *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **42**, 367 (1965)
- 10) D. Swern “Baileys' Industrial Oil and Fat Products”, p. 113-6 (1951), Interscience Publisher's, New York
- 11) A.R. Gudhien, *Oil and Soap*, **21**, 129 (1944)