差動熱量計によるマーガリン中の水分および S.F.I. の簡易定量法について

丸山 武紀*・新谷 勲*・今村 正男*・松本 太郎**

* 財団法人 日本マーガリン検査協会 (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)

Simple Determination of Water and S.F.I. in Margarine by Differential Scanning Calorimetry

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

* Japan Margarine & Shortening Inspection Association, Foundation
(30, Nihonbashi Hama-cho, 3-Chome, Chuo-ku, Tokyo)

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

In order to examine the method for concurrent determination of water and solid fat index in margarine by differential scanning calorimetry, margarine samples were prepared by the addition of 0, 5, 10, 20, 30 and 40% of water to the base fatty oil of soft type and hard type.

1) Calibration curve was obtained from the heat of fusion against the weight of indium and the weight of tracing paper at the endothermic and exothermic peaks.

2) Examinations on the condition of measurement showed optimal conditions to be 3~10°C/min for the rate of heating, 10~30 mg of the sample, and 2~8 mcal/sec as the detection sensitivity according to the amount of water present.

3) The amount of water obtained from cooling and heating differential scanning calorimetry and that obtained by the oven method showed a linear correlation and the maximum error was $\pm 2\%$.

4) For the measurement of solid fat index, the total area of fat, except the melting peak area of water, was copied on a tracing paper, and the index was calculated from the area at optional temperature. Comparison of this value with that obtained from dilatometry showed a linear correlation existing in the region below 30 by the dilatometry and below 40 by the differential scanning calorimetry.

1 緒 言

前報¹⁾で高分解能 NMR により、マーガリン中の固体脂および水分の定量性について検討した結果、従来の広幅 NMR 法では定量できなかった水分および液状油の同時測定が可能であり、しかも精度よく定量できることが判明した。

同様の試みを示差熱分析 (DTA) で検討したところ²⁾、製品の融解挙動から、構成する油脂組成の特徴を見きわめることはできるものの、水分含量の多い (約 40% 以上) 場合にのみ、水の融解、凝固にともなう吸熱、発熱ピークが観察されるが、通常の含水量 (約 15% 前後) の場合は水分と油脂分のピークが重複するため明確なビ

ークを検出することはできなかった。

今回は、昇降温差動熱量 (以下 DSC) 曲線から水分量を短時間内に、しかも有効的に定量することを試み、同時に DSC 曲線から固体脂指数 (以下 S.F.I.) を求め、膨張法と比較検討した。

2 試料および実験方法

2.1 試 料

マーガリンは 2 種類作製した。すなわち“かたい”タイプのマーガリン (以下 A 型) 用原料油脂として牛脂をそのまま用い、“やわらかい”タイプのマーガリン (以下 B 型) 用として、前記牛脂にトウモロコシ油を 30% の割合に混合し、調整した。一般性状は Table-1 に示

Table-1 Properties of raw fats and oils.

	Composition (%)		Properties		
	Beef tallow	Corn oil	mp(°C)	S.V.	I.V.
A(hard type)	100	—	38.7	192.4	48.4
B(soft type)	70	30	37.2	196.5	68.3

Table-2 Composition of margarine for test.

No.	Water (%)	Oil (%)	Emulsifier (%)
1	0	98.5	1.5
2	5	93.5	"
3	10	88.5	"
4	15	83.5	"
5	20	78.5	"
6	30	68.5	"
7	40	58.5	"

Table-3 Properties of commercial margarine.

No.	Type of Emulsion	Water (%)	Oil(%)	mp(°C)	S.V.	I.V.
1	W/O	15.4	84.0	30.1	195.6	79.0
2	"	15.3	84.2	28.2	196.2	83.0
3	O/W	16.7	83.0	44.0	196.0	43.1
4	"	20.8	79.0	40.3	193.1	60.6

すとおりである。この調整油脂に乳化剤として、モノグリセリドおよびレシチンを 1.5% 添加し **Table-2** に示すように種々の割合で水を加え乳化、冷却、固化後、測定用試料とした。なおこれらはいずれも食塩は添加されておらず、無塩マーガリンである。

なお市販マーガリンは W/O 型、O/W 型業務用各 2 試料を用いた。これらの一般性状は **Table-3** に示した。

2.2 実験方法

2.2.1 検量線の作製

種々の重量のインジウム(和光純薬製 99.99% 以上)を DSC 用アルミ容器に精ヒョウし、昇降温速度 5°C/min, チャートスピード 16 mm/min, 検出感度 $\pm 2, 4, 8$ および 16 mcal/sec で測定し、得られた DSC 曲線の吸熱、発熱ピークをトレーシングペーパーに複写し、ピーク面積を切り抜きそのトレーシングペーパー重量と対応するインジウムの融解熱量とから検量線を求めた。装置は理学電機連続高低温形差動熱量計である。

2.2.2 試料の測定方法

マーガリンは試料採取の際、加熱融解または変形させると、もとの物性を反映しないことが予想されるので注意して原形を保つようにした。すなわち、あらかじめ約 5°C で冷却しかたくした試料を直径 4 mm のコルクボーラーでぬきとり、アルミ製容器に充てんしたのち、試料の熱伝導性を高めるため、試料の上にアルミ板をのせ、周囲に基準物質 (α -Al₂O₃) を入れて均一状態にした。ついであらかじめ室温 (20°C) に保持した DSC の電気炉に基準物質とともに入れ -60°C まで -5°C/min

の速度で降温し降温 DSC 曲線を求め、-60°C に到達後ただちに 5°C/min の昇温速度で融解するまで昇温し、昇温 DSC 曲線を求めた。

S.F.I. は油脂分析試験法“その 1”により、また一般性状は、基準油脂分析試験法⁴⁾、水分量は加熱乾燥法⁵⁾によって求めた。

3 実験結果および考察

3.1 検量線について

DSC の検出感度を ± 4 mcal/sec と一定にし、種々のインジウム重量に対するピーク面積をトレーシングペーパーに複写し、この重量と、インジウム重量との関連性、およびトレーシングペーパーへの複写、ヒョウ量時における誤差について検討した。まず複写、ヒョウ量による誤差は 5 mg (1.3 cm²) ~ 43 mg (11.2 cm²) の範囲内で、 ± 0.2 mg (0.2 cm²) であった。つぎにトレーシングペーパー重量とインジウム重量との関連性について検討した結果直線とはならなかった。

そこでインジウムの重量を種々変え、ピーク面積重量が 10 mg (2.6 cm²) ~ 30 mg (7.8 cm²) の範囲内になるように検出感度の方を変えて測定し、インジウムの mcal に対するトレーシングペーパー重量を求めると **Fig-1** に示す結果が得られ、昇降温とも良好な直線性が得られた。昇温時における検量線と降温時における検量線のコウ配が、やや異なるのは、試料の液体時と固体時における熱伝導率の相異、装置定数が発熱の場合と、吸熱の場合とではいくらか異なることなどに起因しているためであろう。

3.2 ピーク面積および含水量の算出法

Fig-2 は **Table-1** の No. 4 A 型マーガリンの降、昇温 DSC 曲線であ

る。この曲線において -12°C および +2°C の大きく明りょうな発熱、吸熱ピークが見られるが、水のみで求めた場合の発、吸熱ピークと同温度を示すことから水のピークとみなすことができる。この水による発熱、吸熱ピークが基線から“ずれ”を生ずることは、一般にマーガリン原料油脂は複雑な

Fig-1 Relation between the area of transition peak and heat of fusion.

グリセリド組成よりなり、さらにその結晶状態をも考慮に入れると、0°C 付近での油脂の発熱、吸熱現象が起こることは当然予想される。したがって DSC 曲線において基線からの“ずれ”を生ずることは、水の融解、凝固ピークは油脂の吸熱、発熱ピークとの複合成であることを示している。

しかし水の融解、凝固現象は狭い温度範囲内で起こり、しかもその熱量は 80 cal/g と大きい。一方油脂の融解、凝固は構成するグリセリド組成が複雑であれば、あるほど広い温度範囲内にわたり、その熱量も水に比べて小さく、未水添油 20.6 cal/g、部分水添油 27.4 cal/g、極度硬化油 44.3 cal/g といわれている⁹⁾。そこで降温 DSC での -12°C の発熱ピークと昇温 DSC の +2°C の吸熱ピークは、いずれも油脂の発熱、吸熱ピークに水の発熱、吸熱ピークが、加算されたものと考え油脂の発熱、吸熱ピークをバックグラウンドとみなしそれぞれのピーク面積を図上解析より算出した。すなわち Fig.-2 に示したように発熱、吸熱ともにピークの開始点 (A) と終了点 (C) とを直線で結び基線とし、ピーク A, B, C をトレーシングペーパーに写しとりその重量からピーク熱量を求め、また水の融解熱量を 80 cal/g として次式により算出した。

$$\text{水分(\%)} = \frac{\text{試料の水の cal/80 cal/g}}{\text{試料重量}} \times 100$$

Fig.-2 Calculation of water content from DSC curve.

3.3 分析条件についての検討

DSC においても昇降温速度、試料重量などは、DSC 曲線に影響を与えることは DTA 同様であるがそれらについて検討を加えた。

3.3.1 昇温速度について

試料重量 (約 20 mg)、検出感度 (± 2 mcal/sec) を一定にし、昇温速度を変えて求めた昇温 DSC 曲線は、Fig.-3 に示すように、昇温速度が速くなるにしたがい水および油脂のおおのこのピークは、シャープさが増大するが、水の吸熱ピークに対する油脂のバックグラウンドが不明りようになる。逆に昇温速度が遅いと水の吸熱ピ

Fig.-3 Influence of heating rate at heating DSC.

ークは明りようであるが、油脂の融解挙動は不明りようとなる。昇温速度は 3~10°C/min の間が適当であると認められる。

3.3.2 試料量について

DSC の測定試料容器は DTA 用容器に比べ小さいためマーガリンのような製品または天然油脂において、採取試料の均一性が問題点になることが予想される。本装置での試料容器、容量は油脂重量に換算して 35 mg であることから、昇温速度 (5°C/min)、検出感度 (± 2 mcal/g) を一定にし試料重量を 5~30 mg に種々変えたときの DSC 曲線の変化について検討した。結果は Fig.-4 に

Fig.-4 Influence of sample weight at heating DSC.

示すように試料重量差による DSC 曲線の変化には顕著な差は見いだされなかったが、10 mg 以下では再現性にやや劣ることが判明した。この原因は試料採取場所に由来するものと考えられる。

したがって本報ではすべて試料重量約 20 mg、昇、降

温速度 5°C/min、チャートスピード 16 mm/min、検出感度は各試料に応じて $\pm 2 \sim 8$ mcal/sec により行なった。

3.4 含水量と DSC 曲線

Fig.-5, 6 は Table-2 に示す A 型および B 型マーガリンの降、昇温 DSC 曲線である。降、昇温 DSC 曲線とも水が 5% 添加されると、降温 DSC では -12°C に発熱ピークが、また昇温 DSC では +2°C に吸熱ピークが現われ、水の混入を検出することができる。この

Fig.-5 DSC curve of hard type margarine.

Fig.-6 DSC curve of soft type margarine.

Fig.-5, 6 は前に述べたように各試料ごとに検出感度が異なるため、水のピークの大きさのみからは、含水量を比較することは困難であるが、同時に測定される油脂の発熱、吸熱ピークの大きさと比較すると、含水量の増加に従い、水の発熱、吸熱ピークが増大していくことが見いだされる。なお、A 型および B 型マーガリンはともに、水の融解、凝固付近での油脂の吸、発熱ピークに影響は見いだされなかった。

つぎにマーガリン中の油脂の融解挙動についてみると、含水量の少ない場合は油脂の融解挙動の特徴を見いだすことができる。このことは含水量を求める場合油脂のバックグラウンドが大きくなるため、含水量の測定精度を落とす原因になることが予想される。一方、含水量が多い場合には逆に水のピークは極度に大きくなり、油脂の融解挙動は不明りょうになる。したがって油脂のバックグラウンドは基線とほぼ同等になるため、水の定量精度は向上する。含水量が 10~20% の範囲内では水のピークは明りょうであり、また油脂の融解挙動をも検討することが可能である。通常のマーガリンの水分はほぼこの範囲内にはいる。

降温 DSC 曲線についてみると、含水量の少ない場合は油脂の凝固による発熱ピークは小さく、水の発熱ピークはシャープであるため水の検出精度は昇温 DSC に比

Fig.-7 Comparison of water content between oven method and heating DSC method.

Fig.-8 Comparison of water content between oven method and cooling DSC method.

べてすぐれている。含水量の多い場合は昇温 DSC の場合と同様検出精度がよい。

ついで 3.2 の方法で求めた DSC 曲線からの含水量 (%) と、加熱乾燥法で求めた含水量 (%) の関連について検討した結果、昇温 DSC の場合を Fig.-7 に、降温 DSC の場合を Fig.-8 に、それぞれ示した。いずれも加熱乾燥法との間には、直線関係にあり、その最大誤差は約 $\pm 2\%$ である。

3.5 S.F.I. 測定への適応

食用固型脂の物性に及ぼす液体油の影響は大きく、測定法も古くから膨張法が使用されているが最近 NMR による方法が検討されている。さらに DTA, DSC による方法も報告されており、それらのおもなものについてみると融解曲線の全面積に対する任意温度の面積を % で表わす方法⁷⁾、既知 S.F.I. の融解曲線面積と比較する方法⁸⁾、任意温度における融解熱量から求める方法などである⁹⁾。しかしこれらは、いずれも無水状態の油脂への適応であり、マーガリンのような含水製品への適応はいまだ報告されていない。

本研究では、Fig.-5, 6 の昇温 DSC 曲線から含水状

Fig.-9 Calculation of S.F.I. from heating DSC curve in margarine.

態のままの S.F.I. の算定を試みた。算出方法は Fig.-9 に示したように水の融解ピーク面積を除いた油脂の全面積をトレーシングペーパーに写しとり、任意温度における面積重量とから次式によって求めた。

$$\text{S.F.I.} = \left(100 - \frac{\text{任意温度における面積重量}}{\text{全面積重量}} \right) \times 100$$

膨張法で求めた S.F.I. と DSC で求めた S.F.I. の関連性は Fig.-10 に示すように膨張法では 30 以下、また DSC では 40 以下の領域においてきわめて良好な直線関係が得られ DSC による S.F.I. を Y, 膨張法による S.F.I. を X とすると両方法の間には $Y=1.5X$ の関係式が得られた。

Fig.-10 Comparison of S.F.I. between dilatometry and DSC method in margarine.

S.F.I. の大きい領域での直線からの“ずれ”は膨張法の欠点である高 S.F.I. での不正確さ、また DSC においては飽和グリセリドと不飽和グリセリドの熱量の相異、さらに両方法における熱処理条件の違いなどに起因しているものと考えられる。

つぎに両方法による S.F.I. の温度依存性についてみるとその 1 例を Fig.-11 に示すように、S.F.I. の絶対値にかなりの差がみられるものの温度変化に対する可塑性については両方法とも、同様の傾向を示した。

3・6 市販品への応用 市販業務用マー

Table-4 Comparison of water content between oven method and DSC method in commercial margarine.

No.	Oven	DSC
1	15.4	14.7
2	15.3	15.9
3	16.7	16.3
4	20.8	19.9

Fig.-11 Comparison of S.F.I. curve.

Fig.-12 DSC curve of commercial margarine.

Fig.-13 Comparison of S.F.I. curve at commercial margarine.

ガリンの降, 昇温 DSC 曲線の 1 例を Fig.-12 に示した。いずれも含水量の特性, 融解挙動の特徴を把握することができ DSC より求めた含水量と加熱乾燥法より求めた値との比較は Table-4 に示すように良好なる結果が得られまた膨張法による S.F.I. との比較は Fig.-13 に示した。

4 あ と が き

現在マーガリン, バターなどの製品時における物性を適確に評価する方法はなく, 油脂分の S.F.I. から製品時における物性を推定している。有塩マーガリンにおける DSC 法はさらに詳細な検討が必要ではあるが, 無塩マーガリンの場合, 水分と S.F.I. を同時に測定でき, しかも S.F.I. 曲線が膨張法と同様の傾向を示すことからこれらの物性を短時間内に適確に評価する方法として工程管理手段として有効な方法であると考えられる。

なお前報¹⁾ NMR 法と比較すると 1) サンプルング方法は DSC 法がはるかに簡便である。2) 測定所要時間

が短い。などの利点がある。3) 水分量測定精度は, 水分の少ない場合は NMR, 多い場合は DSC 法が良い。などそれぞれ長所短所があるが 4) S.F.I. の算出方法, 精度は NMR 法がすぐれている。

終りに分析に協力を得た吉田幸子, 柳川真理子君に深謝する。なお本報の要旨は昭和 45 年 10 月油化学研究発表会(仙台)で講演した。

(昭和 45 年 12 月 9 日受理)

文 献

- 1) 鈴木, 鴨, 外山, 吉田, 丸山, 新谷, 油化学, **19**, 1019 (1970)
- 2) 新谷, 丸山, 今村, 松本, 油化学, **19**, 891 (1970)
- 3) 油脂試験法部会, 油化学, **18**, 92 (1969)
- 4) 油化学協会 “基準油脂分析試験法” (1966) 朝倉書店
- 5) 農林省告示第 522 号, 昭和 29 年 7 月 28 日
- 6) D. Swern “Baile's Industrial Oil and Fat Products” p. 113-6 (1951) Interscience Publisher's, New York
- 7) A.P. Bentz, 1967 A.O.C.S spring meeting
- 8) W.J. Miller, W.H. Koester, F.E. Freeberg, *J. Am. Oil. Chemists' Soc.*, **46**, 341 (1969)
- 9) A.P. Bentz, B.G. Breidenbach, *J. Am. Oil. Chemists' Soc.*, **46**, 60 (1969)

ラウリン型ハードバターに関する研究 (第 1 報)

に お い の も ど り

河 田 司・山 崎 ま す 子

花王石鹼株式会社食油食品研究所 (東京都墨田区文花 2-1-3)

Studies on Lauric Hard Butter. I.

Deterioration of Hydrogenated Coconut Oil

Tsukasa KAWADA and Masuko YAMAZAKI

Edible Oil and Fat Research Laboratories, Kao Soap Co., Ltd.
(1-3, 2-Chome Bunka Sumida-ku Tokyo)

Lauric hard butter made from coconut oil and palm kernel oil, has been used in confectionery coatings because of its excellent palatability and high oxidative stability. However, sometimes it develops distinct odor when it is used in the coatings of moist cake such as manjyu (one of Japanese cake). The odor is sweet but unpleasant. In most cases, it develops with molds and seems to be ketonic rancidity.

In this study, hydrogenated coconut oil was forced to develop the distinct odor under special condition and odoriferous compounds were isolated and identified as 2-pentanone, 2-heptanone, 2-nonanone and 2-undecanone by IR and gaschromatography.

1 緒 言

ヤシ油, パーム核油を原料にした, いわゆるラウリン

型ハードバターは, 古くからその食感の良さ, 酸化安定性の良さのために, ビスケットなどのエンローピング用油脂として使用されている。最近はそのエンローピング