食用固形油脂融点測定の自動化について (第4報)

固形油脂のメトラー軟化点

兼 松 弘*・木下 葉子*・新 谷 勲*・松本 太郎**

* 財団法人日本食品油脂検査協会 (東京都中央区日本橋浜町 3-27-8)

** 日本大学理工学部 (東京都千代田区神田駿河台 1-8)

Automatic Melting Point Determination of Edible Solid Fats. IV.

Mettler Softening Points of Solid Fats

Hiromu KANEMATSU*, Yoko KINOSHITA*, Isao NIIYA*,
and Taro MATSUMOTO**

* Japan Institute of Oils & Fats, Other Foods Inspection, Foundation
(3-27-8, Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku, Tokyo)

** College of Science and Technology, Nihon University
(1-8, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo)

In order to utilize the Mettler softening point (MSP), the method for measurement of softening point of coal tar and pitch, for solid fat, conditions for measurement were examined with four kinds of solid fat. Measured values of MSP of hardened and unhardened solid fat were comparatively examined with values obtained by other methods, especially those from the Mettler dropping point (MDP) and softening point by the JIS method (SFP). Results obtained were as follows:

1) Values obtained by measurement of MSP tended to become higher with a more rapid rate of temperature rise and the values tended to become more scattered. However, values from MSP became approximately equal to those from MDP when temperature was raised at the rate of 1°C/min, and scatter of the values was relatively small.

2) In soybean oil and fish oil with low degree of hardening and in coconut oil with high degree of hardening, temperature range of the SFI curves in the low SFI region was relatively wide, MSP showed lower value than MDP, and scatter of the values was comparatively large. With progress of hardening in the former two oils and lower the degree of hardening in the latter oil, this temperature range became narrower, and the difference between MSP and MDP, and scatter of measured values tended to become smaller.

3) In all of the hardened oils, correlation between MSP and SFP was recognized at 0.1% level of significance. In addition, scatter from the regression line was small, indicating the close relation between the two.

1 緒 言

コールタール、ピッチ類の軟化点測定法として ASTM (American Society for Testing and Materials) に標準化されているメトラー軟化点 (MSP) 法¹⁾は、試料カップ及びカップへの試料の充てん方法がメトラー滴点²⁾ (MDP) と多少異なっているが、Mettler FP-5/FP-53 を用いて測定することになっている。しかもこの方法は

注 1) 前報: 兼松ら, 油化学, **27**, 454 (1978)

試料が溶融、軟化する温度を求めるものであり、この点は環球式軟化点 (SFP) などと同様と考えられるが、固形油脂の融点としての適用例は見当たらない。

著者らは、さきに固形油脂融点測定を自動化する目的で MDP 法²⁾及び Mettler FP-5/FP-51 によるメトラー透明融点 (MCP) 法³⁾の固形油脂への適用について検討し、前者では AOCS 法透明融点 (CP) 及びワイリー融点 (WMP) と、また後者では融解曲線による誤差を考慮しなければならないが、CP 及び上昇融点 (OMP) と

それぞれ関連性のある測定値が再現性よく、しかも自動化された操作で得られることを報告した。

本報では、MSP 法の固形油脂への適用について検討を行い、いくらかの知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

第 2 報³⁾ で用いた食用固形油脂と同じものを試料とした。それらは硬化大豆油 11 種、硬化魚油 10 種、パーム油 1 種、硬化牛脂 10 種（未硬化油を含む）及び硬化やし油 14 種（未硬化油を含む）である。

2.2 装 置

使用した装置は第 3 報³⁾ と同様であるが、試料カップは ASTM D 3104-72 規格に適合した上部内径 9.9 mm、下部滴下口径 6.35 mm のクロムめっき黄銅製円筒容器を用いた。このカップに溶融試料を満たして急冷固化させ、それをそのまま FP-53 に入れて加熱する。

2.3 実験方法

2.3.1 昇温速度の検討

牛脂、パーム油、やし油及び硬化魚油 (IV : 75.2) の 4 種を用い、MDP の場合²⁾ と同様に前処理を行った後、0.2, 1, 2 及び 3°C/min の昇温速度で操作してデジタルで表示される MSP をそれぞれ測定した。

なお、種々の前処理条件²⁾ について検討した結果、以後の実験の MSP 測定条件は、カップに試料を充てん、急冷固化させ、それを冷凍庫 (-20°C) 中で 10 min 冷却し、あらかじめ終点の約 10°C 下に調整した FP-53 に入れて 10 min 保持後、1°C/min で昇温することとした。

2.3.2 他測定法との比較

上述の 4 試料を除く全供試固形油脂の MSP 及び JIS 法による SFP¹⁾、AOCS 法によるスリップポイント⁶⁾ (SLP) をそれぞれ測定した。さらに硬化度の異なる大豆油及びやし油各 6 種、魚油 5 種、牛脂 4 種の基準油脂分析試験法による固体脂指数⁶⁾ (SFI) を測定した。

3 結果及び考察

3.1 昇温速度による MSP 及び他測定法との比較

各昇温速度による MSP 測定結果を Table-1 にまとめて示す。MSP は、MCP の場合²⁾ と同様に昇温速度が速いほど高い値を示し、測定値のばらつきも大きくなる傾向を示した。これらをさきに示した各測定法による融点測定値^{2),3)} と比較すると、1°C/min のとき同昇温速度の MDP とほぼ一致する値を示し、測定値のばらつきも 0.1 以下と小さかった。

3.2 硬化度の異なる固形油脂の MSP と SFP, MDP との比較

硬化度の異なる大豆油、魚油、やし油及び牛脂の MSP, SFP 測定結果を Table-2~5 に示す。MSP は、いず

Table-1 Mettler Softening points of 4 fats measured by various heating rates. (n=9)

Method (heating rate : °C)	Beef tallow		Palm oil		(H) Fish oil		Coconut oil	
	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
MSP* (0.2)	43.28	0.07	38.32	0.09	35.67	0.07	25.02	0.07
(1)	44.57	0.07	38.70	0.08	37.04	0.08	26.17	0.07
(2)	45.58	0.09	39.88	0.11	38.60	0.10	27.96	0.10
(3)	46.27	0.14	40.28	0.13	39.14	0.13	28.54	0.21

* : Softening point by Mettler method (H) : hardened

Table-2 Melting points of hardened soybean oil. (n=6)

Iodine value	MSP		SFP*	
	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
109.7	26.87	0.18	21.40	0.22
79.8	30.85	0.10	26.43	0.16
74.0	36.18	0.08	31.90	0.11
57.4	48.20	0.07	45.28	0.13
41.5	56.87	0.08	54.88	0.11
1.0	69.73	0.08	68.75	0.15

* : Softening point by JIS method

Table-3 Melting points of hardened fish oil. (n=6)

Iodine value	MSP		SFP	
	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
105.7	26.65	0.17	24.13	0.20
96.5	28.98	0.12	26.83	0.16
84.0	34.22	0.08	31.95	0.10
66.0	40.68	0.08	38.85	0.12
2.9	60.93	0.07	59.75	0.10

Table-4 Melting points of hardened coconut oil. (n=6)

Iodine value	MSP		SFP	
	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
8.2	25.78	0.07	24.72	0.10
6.0	25.93	0.08	24.82	0.10
3.5	27.60	0.08	25.93	0.11
1.6	31.43	0.10	28.42	0.14
0.3	33.08	0.15	29.45	0.09
0.1	33.48	0.20	29.88	0.10

Table-5 Melting points of hardened beef tallow. (n=6)

Iodine value	MSP		SFP	
	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
46.5	43.18	0.08	40.25	0.11
34.5	50.15	0.07	48.03	0.12
20.9	55.67	0.07	53.78	0.10
0.4	62.75	0.08	61.40	0.09

Fig.-1 Relation between MSP and SFP for hardened soybean oil in hardening process.

Fig.-2 Relation between MSP and SFP for hardened fish oil in hardening process.

Fig.-3 Relation between MSP and SFP for hardened coconut oil in hardening process.

Fig.-4 Relation between MSP and SFP for hardened beef tallow in hardening process.

Fig.-5 SFI curves of hardened soybean oil.

*: Numerals in figure shows iodine value

れの場合も SFP より高い値を示したが、硬化やし油の場合硬化度が進むほどその差が大きくなったが、他の硬化油では逆に硬化度が進むほどその差は小さくなる傾向がみられた。そこで両融点の関係を Fig.-1~4 に図示すると、いずれもほぼ直線関係にあることが認められたが、硬化やし油の場合その配が他よりも明らかに小さかった。MCP と CP または OMP 間の回帰係数も同じ傾向を示した²⁾ ことから、これらは硬化やし油の特異な融解特性を示唆するものと思われる。

また MSP は、前報で示した MDP²⁾ と比較すると、硬

Table-6 Linear regression analysis of MSP vs SFP and MSP vs SLP.

Hardened oil (<i>n</i>)	MSP vs SFP			MSP vs SLP		
	γ^{*1}	Regression line	σ^{*2}	γ	Regression line	σ
Soybean oil (11)	0.999	$y_1=1.10x-7.82$	0.16	0.997	$y_2=1.02x-3.64$	1.00
Fish oil (10)	0.990	$y_1=1.03x-3.26$	0.25	0.993	$y_2=0.96x-0.70$	1.04
Coconut oil (14)	0.997	$y_1=0.68x+7.09$	0.16	0.984	$y_2=0.75x+5.36$	0.45
Beef tallow (10)	0.999	$y_1=1.08x-6.41$	0.14	0.979	$y_2=1.07x-5.20$	0.73

*¹: Correlation coefficient*²: Standard deviation from regression line*n*: Numbers y_1 =Value of SFP y_2 =Value of SLP x =Value of MSP **Fig.-6** SFI curves of hardened coconut oil.

*: Numerals in figure shows iodine value

化大豆油の場合硬化初期の IV 109.7 のものでは MDP より約 3.5°C 低かったが、硬化度が進むほどその差は小さくなり、IV 0.1 の極度硬化油ではむしろ MDP より約 1°C 高い値を示した。硬化魚油でも同様な傾向を示したが、硬化やし油の場合 IV 8.2 の未硬化油では MDP とほぼ一致したが、硬化度が進むほど MDP より低くなり、IV 0.1 の極度硬化油ではその差が約 3°C に達し、硬化大豆油などの場合とは逆の傾向を示した。

Fig.-5 に示す硬化大豆油の SFI 曲線によると、SFI 10 から 0 に至る温度幅は、IV 109.7 のものでは 30°C 以上もあるが、硬化度が進むほどその幅は次第に狭くなっている。それに対し **Fig.-6** に示す硬化やし油の場合は、逆に硬化度が進むほど次第に広がっている。したがって MSP が MDP より低い値を示すのは、低 SFI 領域の温度幅の広い試料の場合であり、その幅が狭くなるほど両融点の差は小さくなっていることから、MSP は MDP よりやや SFI の高い時点で示されると考えられる。そして極度硬化油の場合は、その幅が極端に狭いため、充てん試料量が多いことから生じやすい真の試料

Fig.-7 Plot of MSP vs SLP for hardened soybean oil. **Fig.-8** Plot of MSP vs SLP for hardened coconut oil.

温度と計器温度のずれが現れて、MSP が MDP より高くなったと思われる。この場合、FP-5 では選択しえないが、0.2~1°C/min 間の適当な昇温速度で操作すれば MDP とほぼ一致した MSP が得られるかもしれない。

なお、硬化牛脂の場合は、IV 46.5 の未硬化油でも低 SFI 領域の温度幅が比較的狭かったので、硬化度に関係

なく MSP は MDP とほぼ一致した値を示し、IV 0.4 の極度硬化油のみやや MDP より高かった。また MSP 測定値のばらつきは低 SFI 領域の温度幅の広いほど大きくなる傾向を示したが、いずれも SFP より小さかった。

3.3 MSP と SFP, SLP との相関

パーム油を除く全供試料の測定結果より、各硬化油ごとに MSP, SFP 間の一次相関分析を行い、その結果を **Table-6** に示す。いずれも 0.1% 水準で有意に正の一次相関が認められ、とくに回帰直線からのばらつきが非常に小さかったことは、両者間の密接な関連性を示すものと思われる。

なお、本来加熱溶融試料は適用範囲外とされている⁵⁾ SLP については、ばらつきが大きかったものがあり、その信頼性に問題があった。しかし MSP, SFP と同様試料の軟化する温度を示すことから、各平均値について MSP との関係を図示すると、**Fig.-7, 8** に例示した硬化大豆油及びやし油の場合のように相関のあることが認められた。そこで MSP, SLP 間についても上述のように一次相関分析を行い、その結果を **Table-6** に付記し

た。

以上のことから固形油脂の MSP は、低 SFI 領域で温度幅の広い油脂では誤差を生じ、ばらつきも MDP より大きくなる欠点はあるが、操作が MDP よりさらに簡便であり、かつ SFP と関連性の密接な値が比較的再現性よく得られるので、実用的融点測定法と考えられる。

終わりに、分析に協力を得た近藤陽子、末永那穂子君に深謝する。なお、本報の要旨は第 17 回油化学研究発表会（昭和53年 10 月 18 日：名古屋）で発表。

（昭和 53 年 10 月 2 日受理）

文 献

- 1) “The Annual Book of ASTM Standards” D 3104-72
- 2) 兼松 弘, 木下葉子, 新谷 助, 今村正男, 松本 太郎, 油化学, **27**, 454 (1978)
- 3) 兼松 弘, 木下葉子, 新谷 助, 今村正男, 松本 太郎, 油化学, **27**, 165 (1978)
- 4) JIS K 2421 (1959)
- 5) “A.O.C.S. Official Methods” Cc4-25 (1964)
- 6) “基準油脂分析試験法” 2, 4, 19, 1-71