報 文

ニッケル触媒による食用油脂の水素添加 (第4報)

パルス NMR による硬化油の固体脂含有量の測定

鈴木 一 昭・村 瀬 行 信

旭電化工業株式会社食品油脂開発研究所 (東京都荒川区東尾久 8-4-1)

Hydrogenation of Edible Oils and Fats by Nickel Catalysts. IV.

Determination of Solid Fat Content in Hydrogenated Oils
and Fats by Pulsed NMR

Kazuaki SUZUKI and Yukinobu MURASE

Research and Development Center of Foods, Oils and Fats,
Asahi Electro-Chemical Co., Ltd.
(8-4-1, Higashiogu, Arakawa-ku, Tokyo)

It is very important to know the relation between solid fat content (SFC) and the composition of hardened oils on studying the hydrogenation of edible oils and fats by nickel catalyst. Solid fat content of some hardened vegetable oils and fish oils and their randomized oils were investigated by pulsed nuclear magnetic resonance (NMR) which is Solid Fat Content Analyzer (SFC-900), and compared with solid fat index (SFI) by dilatometry.

It was found that SFC of natural or hardened oils and fats at $t^{\circ}\text{C}$ were accurately measured with free induction decay (FID) from the next equations (2), and (3) instead of the equation (1).

$$\text{SFC}(\%) = \left(1 - \frac{F_s(t)}{F_o(t)} \cdot \frac{F_o(60)}{F_s(60)}\right) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{SFC}(\%) = \left(1 - \frac{F_s(t)}{F_o(t)} \cdot \frac{F_o(t_c)}{F_s(t_c)}\right) \times 100, \quad F_s(t_c) \leq F_o(t_c) \quad (2)$$

$$\text{SFC}(\%) = \left[1 - \frac{F_s(t)}{F_o(t)} \left\{1 + \left(\frac{F_o(t_c)}{F_s(t_c)} - 1\right) \left(\frac{t-10}{t_c-10}\right)\right\}\right] \times 100, \quad t_c > 10, F_s(t_c) > F_o(t_c) \quad (3)$$

where, $F_s(t)$ is FID of sample at $t^{\circ}\text{C}$.

$F_o(t)$ is FID of olive oil at $t^{\circ}\text{C}$.

$F_s(60)$ is FID of sample at 60°C .

$F_o(60)$ is FID of olive oil at 60°C .

$F_s(t_c)$ is FID of sample at the lowest temperature ($t_c^{\circ}\text{C}$) that it was melted completely during measurement.

$F_o(t_c)$ is FID of olive oil at $t_c^{\circ}\text{C}$.

The results obtained were as follows.

- 1) The average standard deviation of SFC of hardened sunflower oil by NMR was smaller than those of natural fats (coconut, palm) and approximately equal to that by dilatometry.
- 2) The difference in SFC between hardened oils and their randomized oils showed that the melting ranges of hardened soybean oil and rapeseed oil after randomization became narrow, and the melting ranges of hardened cottonseed oil and fish oils before and after randomization were little varied.

1 緒 言

ニッケル触媒による食用油脂の水素添加の研究の一部

として、著者らは水素添加油脂組成と、種々の物性との関連を前報¹⁾で調べてきたが、その物性の一つとして、種々の温度での固体脂含量を知ることは、極めて重要な

ことである。

固体脂含量の測定方法は、ディラトメトリー法²⁾⁻⁴⁾による固体脂指数 (以下 SFI) が一般的であり、厳密な意味での固体脂含量 (以下 SFC) を測定することは、一般に行われていない。SFC を測定する試みとして、NMR 法 (広幅⁵⁾⁻⁷⁾, パルス⁸⁾⁻¹²⁾, 高分解能^{13), 14)}, DSC 法¹⁴⁾⁻¹⁷⁾があるが、実際の SFC を表し、さらに信頼性の高い方法は、NMR 法といわれている。

著者らも水素添加油脂 (以下硬化油) の物性を示すものとして SFI を測定してきた。しかし近年 SFC 測定用のパルス NMR 装置が開発され、従来の装置に比較して、容易に SFC を測定できるようになってきた¹²⁾。本報では市販の装置を用いて SFC の測定方法を検討した。ここではさらに固有のトリアシルグリセリン組成を有する硬化植物油、硬化魚油、及びそれらのトリアシルグリセリンをランダム分布化したエステル交換油脂について SFC を測定し、その差から硬化油のトリアシルグリセリン組成について二、三の知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

標準油として精製オリブ油、大豆サラダ油、やし油、パーム油、硬化ひまわり油、極度硬化パーム油を用いた。硬化油試料として用いたものは、工場においてニッケル触媒にて硬化した硬化大豆油 (mp 37.0°C), 硬化なたね油 (mp 36.5°C), 硬化綿実油 (mp 35.0°C), 及び 3 種の硬化魚油 (mp 29.9°C, 38.7°C, 44.1°C) で、それらの一般性状及び脂肪酸組成を Table-1 に示した。

2.2 エステル交換反応

上記 6 種の硬化油を、前報¹⁾と同様にエステル交換反応によって、ランダム化した後、精製した。

2.3 装置及び方法

実験に用いたパルス NMR 装置は、SFC-900 (The Praxis Corp. 製) で、機器の設定条件、プローブの温度設定は以下に示した。

Magnet strength	15 kilogauss
Radio frequency	10.72 MHz
Pulse function	90°

Table-1 Properties and fatty acid composition of various oils and fats.

Sample	I.V.	mp (°C)	Fatty acid Composition (%)									
			C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C _{14:1}	C ₁₅	C _{15:1}	C ₁₆	C _{16:1}
Olive oil	83.0	—					0.3				10.2	0.9
Soybean oil	133.1	—					0.1				9.8	0.1
Coconut oil	8.2	24.6	0.3	6.7	5.8	54.0	16.5				7.7	
Palm oil	52.8	34.4				0.3	1.1				44.7	
Hardened palm oil	0.1	61.0				0.1	1.0				42.9	
Hardened sunflower oil	83.1	32.1				0.1	0.3				7.3	0.2
Hardened soybean oil	72.7	37.0					0.3				10.1	0.2
Hardened rapeseed oil	72.9	36.5					0.3				5.1	0.4
Hardened cottonseed oil	73.0	35.0				0.1	1.0				21.8	0.9
Hardened fish oil	84.1	29.9				0.1	5.7	0.4	0.5	0.2	16.0	6.7
Hardened fish oil	71.8	38.7				0.2	5.3	0.3	0.5	0.2	18.7	6.3
Hardened fish oil	45.5	44.1				0.2	6.4	0.4	0.5	0.2	21.2	4.7

Fatty acid composition (%)																
C ₁₇	C _{17:1}	C ₁₈	C _{18:1}	C _{18:2}	C ₁₉	C ₂₀	C _{18:3} C _{20:1}	C _{20:2}	C _{20:3}	C ₂₂	C _{22:1}	C _{22:2}	C _{22:3}	C ₂₄	C _{24:1}	trans
		3.3	75.4	8.5		0.5	0.9									—
		2.6	25.2	56.9			5.3									—
		2.4	5.3	1.3												—
		4.1	39.4	9.4		0.5	0.5									—
		55.5				0.5										—
		6.3	72.3	11.4		0.6	0.6			0.1	0.8					68.7
0.1	0.1	8.9	73.4	6.2		0.3	0.4									46.8
0.1	0.1	10.8	74.1	4.6		0.9	2.0			0.4	1.2					51.6
0.2	0.2	5.4	57.9	11.4		0.4	0.7									34.5
1.5	0.8	3.9	18.4	1.1	1.7	1.1	11.2	5.0	3.9	0.4	10.7	4.0	5.1	0.4	1.2	46.4
1.4	0.7	7.6	16.4	1.0	1.2	3.0	9.7	5.2	2.5	2.4	7.4	4.8	3.9	0.5	0.8	50.4
1.4	0.4	11.3	10.3	0.3	0.9	6.9	10.5	3.7	1.3	4.9	8.4	3.9	1.3	0.5	0.5	38.9

Display	Free Induction Decay (FID)
Clock	1 s
Variable delay	100 μ s
Program counter	8
Mode of operation	Automatic
Response	Fast
Probe No. 0	0°C
1	10
2	20
3	25
4	30
5	37
6	60

SFC の測定は以下のようにして行った。完全に融解した油脂を 10×75 mm の試験管 (Corning Co. 製) に、空白部が上から 15 mm 以内になるように入れ (約 3 g)、ゴム栓をした。このものを定められた熱処理をした後、測定温度に 25 min 以上放置し、測定温度に最も近いプローブ (No. 1~6) にて FID (自由誘導減衰) を測定した。この場合標準として精製オリーブ油も同様に行った。なお熱処理は、特別な場合を除いて AOCS 法¹⁸⁾に準じて行った。またプローブの設定温度以外の温度は、恒温水槽にてアルミブロックを使用して行った。

2.4 ディラトメトリ法

著者らの方法¹⁹⁾による。

3 実験結果及び考察

3.1 固体脂含有量 (SFC) の算出方法

本法では油脂の重量を測定する必要はないが、サンプル量によって FID の読値がどの程度変化するかを調べた。10×75 mm の試験管での油面の高さと FID の関係を Fig.-1 に示した。

Fig.-1 FID curve and the depth of rapeseed oil.

Fig.-1 にみられるように、試験管下部より油面が約 1.8 cm の所から FID が表示され、油量が増加するに従い、FID が増大し、約 3.0 cm 以上ではほぼ同一の FID となった。図中○印は、空の試験管になたね油を逐次増加させたときで、●印は試験管から油を減少させ

たときの値である。減少させたときは、管壁に付着した油の影響により、やや大きな値を示している。以上の結果より、最低 4 cm 以上の油面の高さがあれば、測定に影響しないことがわかった。なお本装置では、FID が 20 以下、200 以上の場合には、自動測定は不可能となっている。さらに、オリーブ油と測定試料油脂の FID から、以下のように SFC が計算できることがわかっている¹²⁾。

$$\text{SFC}(\%) = \left(1 - \frac{F_s(t)}{F_o(t)} \cdot \frac{F_o(60)}{F_s(60)} \right) \times 100 \quad (1)$$

ただし $F_s(t)$: 試料油脂の $t^\circ\text{C}$ での FID

$F_s(60)$: 試料油脂の 60°C での FID

$F_o(t)$: オリーブ油の $t^\circ\text{C}$ での FID

$F_o(60)$: オリーブ油の 60°C での FID

しかし、式 (1) を用いて種々の油脂の SFC を計算すると、誤差も大きく、完全融解した温度以上での SFC が 1~4% となり、0% とならないことがわかった。そこで著者らはこの点について検討し、以下のような問題点があると考えた。

1) 試験管の内径の“ばらつき”。

2) 種々の油脂の FID の読値は、油脂の構成、ヨウ素価によって、完全に液体でもオリーブ油とは異なっていること (ヨウ素価が高いと FID は低い)。そして試料油脂とオリーブ油との間に膨張率の差があること (Fig.-2 参照)。

3) 熱処理中に気泡などの影響で、見かけの容積が変化し大きくなると、その分だけ固体脂とみなされること。

Fig.-2 Changes of FID ratio (F_o/F_s) by temperature.

4) 固体脂が生成すると、試料油脂の収縮によって体積が減少すること。

まず 1) について、試験管の内径の“ばらつき”は、オリブ油を用いて 25°C での FID の読値が ± 1.0 以内になる試験管のみを選択して測定したところ、誤差は減少したが、試料油脂の融解温度以上での SFC には変化がなく、やはり 1~3% の固体脂となって実測された。さらに 2) において、オリブ油と試料油脂の FID の読値の比を、液体状態でプロットしたのが Fig-2 である。横軸に温度、縦軸に $F_o(t)/F_s(t)$ をプロットすると、油脂の種類、測定温度及び測定プローブにより一定の傾向を示した。すなわち、やし油を除いてヨウ素価が低い程、その比は小さく、測定温度が低い程 (約 10°C 近辺) その比は 1 に近くなる傾向があった。しかしその比が 1 以上の油脂では、温度依存性がほとんどなく、次に述べる 3) のような問題がなければ、式 (1) が適用できる。

3) については油脂によって気泡の入りやすいもの (特に多形現象の著しい油脂) と、入りにくいものがあり、また熱処理法によっても影響することが経験的に認められた。固化によって体積が膨張するような気泡の量は、固体脂量となるので、補正を必要とする。しかし、実際には固化、テンパリングの際に生成した気泡は、測定中に除去することが不可能であるから、式 (1) の $F_o(60)$, $F_s(60)$ を使用するよりは、液体状態での最低測定温度 t_c (通常、融点より 5~6°C 高い温度) の FID を用いた方がよい。最低測定温度 (t_c) の FID を用いれば、気泡が油脂中に残っている可能性が高く、気泡の

存在下での計算として、式 (1) の $F_o(60)$, $F_s(60)$ は $F_o(t_c)$, $F_s(t_c)$ とした方が、2) の意味も加えて、さらに正確になることがわかった。

4) は 3) とは逆の意味で、気泡が入らないとすれば、固体脂生成によって収縮するので、単位体積当たりの油分は増えることになり、この補正も考慮に入れねばならない。しかし実際的には、気泡の入らない理論通りの収縮 (一般的には 100 ml/kg 程度) は、ほとんど起こっていないことがわかった。すなわち収縮する分は、油脂の結晶間に微小な空けきとなっていることが推定された。このことから 4) の補正を行うと、固体脂含量が更に大きくなり、実際の固体脂含量からはずれることがわかった。

以上の点を考慮して、本装置に適した次式を算出した。

$$\text{SFC}(\%) = \left(1 - \frac{F_s(t)}{F_o(t)} \cdot \frac{F_o(t_c)}{F_s(t_c)} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$F_o(t_c) \geq F_s(t_c)$$

$$\text{SFC}(\%) = \left[1 - \frac{F_s(t)}{F_o(t)} \left\{ 1 + \left(\frac{F_o(t_c)}{F_s(t_c)} - 1 \right) \cdot \left(\frac{t-10}{t_c-10} \right) \right\} \right] \times 100 \quad (3)$$

$$F_o(t_c) < F_s(t_c), t_c < 10$$

ただし、 $F_s(t_c)$: 試料油脂が液体状態になったときの最低測定温度 (t_c °C) での FID

$F_o(t_c)$: オリブ油の t_c °C での FID

式 (2) は式 (1) の $F_o(60)/F_s(60)$ の代わりに、 $F_o(t_c)/F_s(t_c)$ としたものである。 $F_o(t_c) \geq F_s(t_c)$, す

Table-2 SFC of blended oil obtained by three equations (1), (2) and (3).

Content of hardened palm oil in soybean oil (%)	IV	mp (°C)	FID at 60°C	Equation	SFC (%)				
					10°C	20°C	25°C	30°C	37°C
10.0	119.8	45.4	148.8	(2) (1)	11.0 11.8	10.8 11.2	10.1 10.6	9.7 10.0	8.1 8.5
20.0	106.5	49.8	151.1	(2) (1)	20.7 20.9	20.2 20.5	20.1 20.3	19.2 19.4	18.6 18.7
30.0	93.2	52.1	152.4	(3) (1)	30.9 31.0	30.4 30.8	29.9 30.5	29.3 30.1	28.4 28.4
40.0	79.9	54.0	154.2	(3) (1)	40.0 40.8	40.2 40.9	40.0 40.6	39.2 39.7	37.7 38.1
49.9	66.7	55.1	155.2	(3) (1)	49.5 50.5	49.7 50.5	49.5 50.2	49.2 49.8	47.6 48.0
60.1	53.1	56.0	157.6	(3) (1)	60.0 61.4	60.2 61.3	60.3 61.2	59.6 60.5	58.1 58.8
69.7	40.9	55.9	158.0	(3) (1)	69.3 70.3	69.5 70.4	69.2 69.9	68.8 69.5	67.7 68.2
Soybean oil	133.1	—	145.5	—	—	—	—	—	—
Olive oil	83.0	—	152.1	—	—	—	—	—	—

なわち $F_o(t_c)/F_s(t_c)$ が 1 以上の場合、試料の溶解温度以上での $F_o(t)/F_s(t)$ はほぼ一定であるためより低温側での $F_o(t_c)/F_s(t_c)$ を用いた。 $F_o(t_c) < F_s(t_c)$ の場合にはやや異なった式 (3) を用いる必要がある。Fig. 2 からわかるように試料の溶解温度以上の $F_o(t)/F_s(t)$ には温度依存性があり、低温側で 1 に近づき、そのこう配も大きい。種々の試料を液体状態で測定したところ、 $F_o(t)/F_s(t)$ は 10°C 近辺で 1 に近くなるように、ほぼ直線的な変化をすることがわかった。そこで、 t_c °C の $F_o(t_c)/F_s(t)$ と 10°C の 1 を結んだ直線から、試料が測定温度 t °C で完全液体と仮定したときの $F_s(t)$ を計算することができる。式 (3) の { } 内は試料が t °C で完全液体と仮定したときの $F_o(t)/F_s(t)$ を求める計算式である (ここで $t_c=10$ のときは { } 内は 1 とする)。

式 (2), (3) に共通していることは式 (1) の $F_o(60)/F_s(60)$ の代わりに測定温度 t °C で試料が完全液体と仮定した計算値 $F_o(t)/F_s(t)$ を用いて計算していることである。

3.2 液体油、固体脂の混合試料の測定結果

大豆サラダ油に極度硬化パーム油を 10~70% 混合し、SFC を測定した。その結果を Table 2 に示した。極度硬化パーム油が 20% 以下では $F_o(t_c) > F_s(t_c)$ なので式 (2) を、それ以上では式 (3) を用いた。Table 2 において、式 (2), (3) を用いたものは、式 (1) と比べると、より実含量に近い値となっていることが認められた。

3.3 やし油、パーム油、硬化ひまわり油の測定値の“ばらつき”

Fig. 3 SFC and SFI of hardened oils and cocoa butter.

Table 3 Average of SFC and standard deviation of coconut oil, palm oil and hardened sunflower oil.

Temp. (°C)	Coconut oil		Palm oil		Hardened sunflower oil	
	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
10	77.3	0.44	48.3	0.43	71.3	0.39
15	63.5	0.30	33.8	0.41	62.1	0.23
20	39.5	0.26	24.3	0.23	49.4	0.19
25	4.5	0.34	14.6	0.17	30.0	0.12
30			7.8	0.11	10.2	0.21
35			3.4	0.18		
Average		0.34		0.26		0.23

60°C (30 min)→0°C (60 min)→Measurements (30 min)

上記 3 種の油脂を 60°C (30 min), 0°C (60 min) の熱処理をした後、各測定温度に 30 min 放置して測定した結果を Table 3 に示した。5 回の測定値から平均値、標準偏差を求めた。Table 3 からわかるように、天然油脂 (やし油、パーム油) は硬化ひまわり油に比べて、標準偏差が大きかった。このことより、熱処理法にやや問題があるとはいえ、硬化油の SFC は天然油脂に比べて、測定の“ばらつき”は小さいといえよう。しかし、ディラトメトリー法²⁾に比較すると、やや大きい結果と類推される。

3.4 硬化油及びエステル交換した硬化油の SFC

Fig. 3 に硬化大豆油、硬化魚油、カカオ脂の SFC と SFI の関係を示した。Fig. 3 にみられるように、硬化油の SFC は SFI より大きな値を示し、特に低温での差は著しかった。しかしカカオ脂の場合は、その関係は逆転し、比較的高温での SFC を除いて SFI の方が大きい値を示した。このことから融解膨張量を示す SFI と固体脂含量の SFC では、測定値の意味が異なり、カカオ脂の融解膨張量は硬化油に比べて大きいと推定される。しかし、いずれの油脂においても 30°C 以上では SFI と SFC は

Table-4 SFC, and SFI of hardened oils before and after randomization.

Sample	Randomization	mp (°C)	SFC (%)							SFI						
			0°C	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	0°C	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
Hardened soybean oil	before	37.0	72.8	55.8	34.7	27.4	16.0	5.5	0.2	58.8	48.3	31.9	23.4	15.0	5.9	0.5
	after	35.5	71.9	54.6	33.7	26.0	14.6	4.2	0	56.7	47.1	31.0	22.6	14.5	4.1	0.1
Hardened rapeseed oil	before	36.5	75.6	57.6	33.7	26.5	16.0	6.4	2.2	58.3	48.1	30.5	22.4	14.8	6.6	1.7
	after	35.5	74.9	57.2	34.5	26.2	14.1	3.9	0	59.5	48.7	31.5	22.4	13.3	4.0	0.3
Hardened cottonseed oil	before	35.0	51.8	42.5	23.3	17.6	10.0	3.6	0	45.1	35.1	21.5	15.1	9.1	2.9	0
	after	35.1	51.4	42.5	23.4	17.6	10.2	3.0	0	45.1	34.2	21.3	15.3	9.2	2.8	0
Hardened fish oil	before	29.9	45.6	30.6	14.3	9.3	3.7	0		37.4	26.2	13.6	7.7	3.0	0.5	
	after	30.0	45.7	30.0	13.9	9.3	3.5	0		36.5	25.6	13.4	7.8	2.8	0	
Hardened fish oil	before	38.7	67.1	53.7	37.3	31.9	23.0	11.0	0.6	49.7	45.1	33.7	27.7	21.4	10.9	0.9
	after	38.9	68.5	55.5	38.6	32.7	22.7	11.5	1.7	51.3	46.6	34.8	28.8	22.7	11.2	1.7
Hardened fish oil	before	44.1	83.0	76.0	66.1	63.0	55.9	42.8	25.0	63.9	62.9	57.9	54.8	51.6	41.6	25.2
	after	44.5	84.3	77.0	66.4	63.2	56.3	43.4	24.9	64.2	62.9	57.7	54.6	51.2	41.3	25.3

Tempering, 26.7°C (30 min)

一致した値となった。

一般に硬化油（水添油）のトリアシルグリセリン組成は天然油脂より複雑化しているため、その組成を厳密に知ることは不可能に近く、前報¹⁾で報告したようにシュミレーション計算で推定する程度である。そこで、硬化油をエステル交換によりアシル基を完全ランダム化すれば全体の脂肪酸組成からトリアシルグリセリン組成を理論的に計算できるようになる。ランダム化した油脂とランダム化前の硬化油の物性を比較して、その差の大きさによって硬化油のトリアシルグリセリン組成をある程度推測することが可能である。すなわち、ランダム化前後での低融点、高融点トリアシルグリセリンの消長が物性(SFC, SFI)に表れると考えられる。

そこで、硬化大豆油、硬化なたね油、硬化綿実油、硬化魚油 (mp 29.9°C, 38.7°C, 44.1°C の 3 種の) のエステル交換前後の SFC と SFI を **Table-4** に示した。**Table-4** において、SFC と SFI は **Fig.-3** の硬化油と同様な相関にあった。しかしエステル交換前後での変化は、硬化綿実油をのぞく硬化植物油と硬化魚油では異なっていた。これを説明すれば、硬化大豆油、硬化なたね油では、エステル交換することによって、25°C 以上の SFC, SFI が小さくなっていることを認めたが、これに反して硬化綿実油は、エステル交換前後の SFC, SFI の変化は少なく、硬化魚油も同様な傾向であるが、極わずかではあるが融点（原料魚油、硬化度合いの違い）によって、その傾向が幾分異なっていた。すなわち融点 29.9°C の硬化魚油は、全温度域でエステル交換油の方が極わずかに小さくなっており、これに反して融点 38.7°C のものは反対にエステル交換油の方が極わずかに大きくなっていった。又、融点 44.1°C のものはエステル交換前後での変化は認められなかった。

以上の結果から、硬化油をエステル交換することにより、硬化植物油では融解範囲が小さくなる傾向にあり、硬化魚油においてはそれ程影響を与えないことが認められた。しかし、これらの硬化油のエステル交換前後の SFC と SFI の変化は一般の天然油脂に比べて非常に小さいことから、硬化油のトリアシルグリセリン組成は物性面からみてランダム分布による計算値に近いと考えられる。

4 結 語

パルス NMR (SFC-900) による固体脂含有量 (SFC) の測定は、本報にあるような測定法（計算法）によって、より信頼性のある結果を得ることができた。また硬化油のエステル交換前後の SFC の変化により、硬化油のトリアシルグリセリン組成をある程度理解することができた。しかし、SFC の測定は、温度によって、標準試料であるオリブ油と試料油脂の FID の比が一定でなく、温度との関数として近似的にしか表すことができず、また、固化したときの状態が一定にできないことにも問題が残っている。しかしながら、今後この方面の検討を加え、さらに装置面の改良が進み、より精度が増すことによって、測定の容易なパルス NMR 法が、ディラトメトリー法よりもひんばんに使用される可能性があると思われる。

(昭和 55 年 6 月 4 日受理)

文 献

- 1) 鈴木一昭, 村瀬行信, 油化学, **30**, 837, 841 (1981)
- 2) N.D. Fulton, R.L. Wile, E.S. Lutton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 98 (1954)
- 3) W.O. Braun, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **32**, 633 (1955)
- 4) 前橋和友, 油化学, **10**, 17 (1961)
- 5) D. Chapman, R.E. Richards, R.W. Yorke, *J. Am.*

- Oil Chem. Soc.*, **37**, 245 (1960)
- 6) W.D. Phole, J.R. Taylor, R.L. Gregory, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 1075 (1965)
- 7) W.A. Bosin, R.A. Marmor, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**, 335 (1968)
- 8) Van Putte K., J. Van Den Enden, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**, 316 (1974)
- 9) Van Putte K., L. Vermaas, J. Van Den Enden, C. Den Hollander, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **52**, 179 (1975)
- 10) G.J. Templeman, *J. Food Sci.*, **42**, 432 (1977)
- 11) J. Van Den Enden, A.J. Haighton, Van Putte K., L. Vermaas, D. Waddington, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **80**, 180 (1978)
- 12) B.L. Madison, R.C. Hill, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 328 (1978)
- 13) 鈴木昭夫, 鴨 修, 外山 紘, 吉田景畝, 丸山武紀, 新谷 勲, *油化学*, **19**, 1019 (1970)
- 14) 鈴木一昭, 村瀬行信, 永井友明, 丸山武紀, 新谷 勲, 今村正男, 松本太郎, *油化学*, **22**, 732 (1973)
- 15) W.J. Miller, W.H. Koester, F.E. Freeberg, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **46**, 341 (1969)
- 16) A.P. Bentz, B.G. Breidenbach, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **46**, 60 (1969)
- 17) 丸山武紀, 新谷 勲, 今村正男, 松本太郎, *油化学*, **20**, 290 (1971)
- 18) AOCS Official Method Cd 10-57
- 19) 鈴木一昭, 中井英二, 村瀬行信, *油化学*, **24**, 615 (1975)
-