- 336 (1943)
 32) 市川, 土橋, 印刷局研究所時報, **7**, 295 (昭 30)
 33) 市川, 本誌, **6**, 444 (1957)
 34) E. Fisher, "Colloid Dispersions", John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 287-8 (1950)
 36) U.S. 2,180,721; 2,301,142; 2,301,143
 37) A. Voet, 印刷局研究所時報附録特別講演集, 21 集 (1955)
 38) R. Bowles, *J. Oil & Colour Chemists' Assoc.*, **33**, 72 (1950)
 39) 市川, 伊藤, 印刷局研究所報告, No. 1 (1957)
 40) J. Fetsko, W. Walker, A. Zettlemoyer, *Am. Ink Maker*, **33**, (12) 38 (1955)
 41) R. Buchdahl, J. Thimm, *J. Applied Phys.*, **16**, 344 (1945)
 42) A. Zettlemoyer, C. Dickert, W. Walker, R. Meyers, *Am. Ink Maker*, **32**, (4) 42 (1954)
 43) *Wochenblatt für Papierfabrikation*, **81**, (22) 819 (1954)
 44) E. Barber, J. Davis, *TAPPI*, **34**, (10) 433 (1954)
 45) J. Albrecht, K. Schirmer, *International Bulletin*, **73**, (1) 47 (1956)
 46) 市川, 伊藤, 印刷局研究所時報, **8**, 267 (昭 31)
 47) O. Anderson, B. Steenberg, *Svensk Papperstidn.*, **53**, 1 (1950)
 48) A. Voet, (27) の著書の p. 153
 49) A. Voet, *Am. Ink Maker*, **27**, (2) 29 (1949)

マーガリン, ショートニングのレオロジー的考察

榎 本 朗*・川 井 順*・光 永 新 二*

On the Rheological Aspect of Margarine and Shortening

Akira ENOMOTO, Jun KAWAI and Shinji MITSUNAGA

ま え が き

高分子化学の進歩に伴いレオロジー研究の動向は近年きわめて活発であり, 従来官能的主観的取扱いから余り飛躍しなかった食用油脂加工分野にもレオロジカルな物性研究が芽生えつつある現状である。この分野において流動学的諸問題は多くあるが, 製造面においてはグリセリド組成, 油脂の水添, 凝固法の問題が重要であり, 固液比, 結晶の物理性, 温度処理, ウォーキングなどが粘弾性を決める支配的要素となる。一方製品においては伸展性, クリーミング性, ショートニング性, 乳化分散性などが消費者の評価の重要な役割を果たしている。

戦後食生活の転換と量的消費によって急速に伸展してきたマーガリン, ショートニング類はその歴史よび本質的性格のため価値判定の手段, 基準は官能検査を主体とせざるを得なかつた。しかしこのような検査研究に客観性を持たせる目的で今日まで種々の手段が試みられ, 主観的な物性判定に頼っていた粘弾性の表現も分子構造解明のための物理的基礎研究の進歩とともに逐次体系づけられていく方向にあり, その結果は大いに期待できるものと考えられる。

マーガリン, ショートニングに關した粘弾性研究は発展の過程にあるとはいえその報文はきわめて少なく, 本稿

もおのずから概念的にならざるを得ないが, Bailey その他^{1), 2), 3), 4), 5)}によって紹介された報文を中心にまず油脂の組織的性質と流動学的性質の関連性につき記し, 最後に製品の粘弾性測定について概説することにする。

図-1 流動曲線

可塑性油脂の構造

可塑性物質と粘性物質との根本的相違を流動曲線図-1によって説明すると, 直線 A, B はニュートン流動を示す粘性物質でこのもののチョウ度は単に粘度として表わされ, 直線の傾斜は粘度によって変り, B は A より粘性で同一応力では変形速度は A より小さい。これに反し応力がある値を越したときに流動が起る, すなわち可塑性流動を示す理想的可塑性物質は直線 C (ビンガム曲線) を描き, 個々の結晶粒子はある程度弾性を持つので X 点ま

* 日本油脂株式会社王子工場 (東京都北区豊島四丁目)

Nihon Oils & Fats Co., Ltd., Ōji Factory

での力を吸収して永久変形を起さない。マーガリン、ショートニングのような可塑性物質はDのような曲線を描き、さらに硬いものは、たとえばEで表わされ、X・Y点がいわゆる降伏点である。これら物質のチョウ度は降伏値と、直線の傾斜により表わされる粘度との二つの成分から形成され、粘度も降伏値同様部分的に結晶の大きさ、固液の比、温度などに関連したものである。

また一般にレオロジカルな物質はたいていチキソトロピー現象を示すが、このような物質においてはウォーキングを与えるとチョウ度は減少し、そのまま静置すると徐々にもとのチョウ度に戻る挙動が認められる。チキソトロピー効果についてはまだ完全な説はないが、固体粒子のウォーキング間の一時的な配向、または相互凝集力の一部を一時的に消失するためと考えられている。

マーガリン、ショートニングのチョウ度、可塑性、伸展性などの物理性は、その本質および応用面における重要な挙動の一つであって、これらの特性は最終製品をつくるために関連した種々の因子のため複雑である。

Bailey は可塑的であるためには、

- i) 二相からなり、一相は固体、他相は液体であること。
- ii) 固相は内部凝集力によって互いに十分保持できるほど細かく、かつ固体粒子の大きさは各粒子間の隙間などから液相がにじみ出たり流動しない程度小さいこと。
- iii) 液相、固相間には適当な比率が保持されることなどが必要であると述べている。

マーガリンは油脂の連続相に水滴が分散した状態においてショートニングと異なるが、油脂相についてはショートニング同様上記条件が当てはまる。固相の率は温度変化とともに連続的に変るものであるからチョウ度に及ぼす温度効果の大半は固液の関係比に起因し、他のおもな因子は液相の粘度に及ぼす温度効果である。チョウ度に及ぼす他の因子として、固体粒子の大きさ、形状、van der Waals の力の度合などがあげられるが、以下その主要因子について列挙する。

チョウ度に及ぼす因子

1) 固体の割合

油脂のチョウ度に最も直接に影響を与えるものは固相の含量であり、固体の含量は温度によって変化し、また液相の粘度も温度によって変るゆえ粘度もまたチョウ度に影響を及ぼす。

ショートニング製造に当っては、可塑性範囲の広いグリセリドからなる油脂を選び、マーガリンの場合はその本質からみて明らかのように軟化融解がシャープで可塑性範囲の狭い油脂を選ぶのが常道であり、チョウ度の度合は消費者の好み、使用場所、季節によって調節するの

が通例である。したがって可塑性油脂として最良の製品をうるためには適温範囲における固液の比についての知識を持つことがきわめて重要である。

Søltøft によれば油脂中の固体含量とカタサ(firmness) およ粘度との関係は 図-2, 3 のようになる。

- A : カタサの異なる二種の油を 16°C で配合したもの
 B : " " " 28°C "
 C : カタサのあまり異なる二種の油を 16°C "
 D : " " " 28°C "

図-2 カタサと固体含量の関係

いずれもカタサは固体含量に比例して増加しているが、実験的に求めた粘度、固体含量間の関係は不定であるから、カタサの評価より粘度の評価の方がむずかしい。Bailey, Singleton の提出した各種油脂についての固体含量対マイクロペネの関係図(図-4)をみてもわかるとおり、低含量部分では微量の固体含量変化はチョウ度に大きな影響を与える。

2) 結晶の物理性

図-2, 図-3, より結晶はチョウ度に同一の効果を持たぬこと、およびヘテロ的な油脂とホモ的な油脂とを比べると一定の割合の結晶では前者の方がカタサ、粘度ともに大きいことがわかる。同じような効果は図-4 の曲線においても観察される。すなわち少量の高度水添油を含む油脂Dは選択水添綿実油を主体としたBより同一チョウ度では固体含量が少ない。いいかえれば同一固体含量においては、前者の方がかたい。これは高融点グリセリドからなる結晶は低融点グリセリドの結晶より硬化能力が大きく、剛性も強いためと考えられる。

可塑性油脂のチョウ度は結晶の大きさによって著しい影響を受ける。すなわち結晶粒子の平均形状が減少すればかたくなり、また増大するほど柔くなる。これは他

- A 豚脂
B 部分水添綿実油
C オレオオイル
D . クリスコ (P & G 社ショートニング)

図-4 ミクロペネと固体含量の関係

の因子が一定であれば、形状が小さくなれば粒子が接触する機会が増し、また流動させる場合打ち勝つだけの摩擦の増加のためかたくなるからである。ゆえに徐冷固化したものは急冷固化したものより柔くなる。図-4 は可塑性油脂のチョウ度は固体脂含量だけでなく、結晶粒

子の大きさ、形状、剛性、および分散または集合の度合などに影響されることも示している。

トリグリセリドの物理的挙動は構成脂肪酸の種類およびグリセロール基への結合位置などによって多種多様であり、グリセリド組成は他の要因同様チョウ度に及ぼす影響は大きい。最近可塑性油脂のチョウ度を改良する目的でグリセリドのインターエステル交換、再配列によりグリセリド組成をヘテロ的に変換させる試みが行なわれ、工業的にも実施されている^{6),7),8)}。

固体状態にあるトリグリセリド分子の空間配列は純粋試料のX線回析法により種々研究されているが、近似的にその配列の型を図示すると図-5 のとおり交互に重なり合った tuningfork(音叉) の形をとって配列するとされている。

図-5 トリグリセリドの分子配列

安定型結晶についてのみ述べると、(A) は単一飽和トリグリセリド分子の配列であるが、このような分子は凝固すると paired unit の層を作り、よく揃った安定結晶格子を形成する。この構造では各分子は隣接分子と最も接近した形をとるため van der Waals の力は強力な結合効果を発揮する。したかつて分子を離すには多量のエネルギーを要し、結晶は高融点および高い融解熱を有することになる。(B), (C) は不飽和酸、たとえばオレイン酸を持つトリグリセリド (α, β) の一例であるが、オレイン酸鎖は固体状態では二重結合の存在によって線状とならず直鎖の場合ほど密な充填にはならないため van der Waals の力はいくらか低下し、したかつて分子を離すに余りエネルギーを必要としないゆえに結晶の融点、融解熱は低くなる。この現象は(B)より(C)の場合の方が著しく現われる。各種トリグリセリドの混合物はたとえば(D)のような型をとる。このようなヘテロ分子では密充填とはとれずさらに不揃いな結晶格子を形成する。Hoerr⁹⁾ は豚脂結晶が割に均一な密充填構造を示し自由表面エネルギーが比較的低いために大きく成長することをインターラードと比較して説明している。一般に結晶の大きさは他の因子が等しければ、その自由表面エネルギーに関係し、完全結晶ではエネルギー零で、この値は分子充填の不完全度に比例して増加するといわれる。

3) 液相の粘度

同一固体含量においてカタサおよび粘度は 28°C より

16℃ における方が大きいことか 図-2, 図-3 よりわかる。これは液相の粘度かカタサ, 粘度に影響することを表わし, $\Delta \rho$ は実験結果から温度によるカタサの偏差の 30% および $\Delta \eta$ の偏差の 50% は固液比の変化よりむしろ液相の粘度の変化に起因していると結論している。

少量の高度水添油と液体油からなるショートニング, たとえば 10% の高度水添綿実油と 90% の綿実油の混合油の膨張変化はきわめて少ないか, $\Delta \eta$ においては相当変化があることが知られている。これは液相の粘度変化に起因するからである。またこのような型の混合物においては水添度の余り異ならないホモ的な二種の混合油より一定のカタサ (firmness) では粘度は低い。(図-6 参照)

A カタサの異なる二種の油を 20℃ で混合したもの
B " " " 16℃ "
C カタサのあまり異ならない二種の油を 24℃ "

図-6 可塑性油脂の流動曲線
(一定カタサにおける粘度の相違)

4) 過 冷 却

マーガリン, ショートニングの可塑性に重要かつ複雑な要因としてグリセリドの過冷却性がある。過冷却の度合および過冷却製品が結晶平衡に達するのに許さるべき温度は製品の可塑性に直接関係している。トリグリセリドは他の高分子化合物同様に著しく過冷却されやすいものであり, 製造直後のマーガリン, ショートニングにおいては液状油脂が過冷却状態で存在し, 内部の状態は熱力学的不平衡状態にあるため結晶化とともに骨格状構造を生成し製品のカタサが増加してゆく。高融点グリセリドおよび低融点グリセリドまたは液体油の配合でショートニングを低温で製造, 貯蔵 (0~5℃) したものはかたくならず異常に柔らかさを保つか, 結晶成長が早い平衡温度に貯蔵すればかたくなって可塑性が広がる。これはポリモルフィズムにより低融点の不安定型結晶が生成され, 低温の粘度の低下のため結晶生長が遅く過冷却の持

続性が効き, 貯蔵温度をあければ一部融解再結晶により高融点安定結晶が生成されて広範囲の温度変化に耐える可塑性を生み出すからである。

トリグリセリドか一種以上の結晶型を持つこと, すなわちポリモルフィズム現象を表わすことはよく知られているか, ポリモルフィズムはカカオ脂, オレオオイル, 単一型グリセリドを主体とした高度水添油およびこのような油と液体油との混合油などにおいて最も多くみられ, 豚脂, 部分水添油など融解温度範囲の広いグリセリドからなる油脂においては余り認められない。普通, 融解膨張変化の大きい (融解のシャープなもの) 配合油は膨張変化の少ないものより過激な冷却を必要とし, あらゐ結晶体を生成しやすい油脂には特に必要である。

一般に過冷却の持続性はグリセリドの飽和度が増すに従い, また飽和グリセリドか混合型から単一型に近づくに従い大きくなり, 固液平衡に達しにくくなる。すなわち混合型飽和グリセリドでは急速に不安定型より安定型へ転移するといわれている。

5) 機械的ウォーキング

過冷却された可塑性油脂の凝固を静止状態で行なえば, 油脂は異常にかたくなりその可塑性範囲は悪く製品もまた組織のなめらかさを欠き色も均一でなくなる。機械的ウォーキングのない急速凝固は結晶を一つにし, 不連続結晶状態になっている同一固体含量のものよりはるかに強力な骨格状構造が生成される。ウォーキングはこの結晶構造をこわし再配向させることによって液体部分における結晶の流動性をよくするように, すなわち剛性が可塑性に変わるように組織を再配列させる。この変化はグリセリド組成とか気温に応じてウォーキング度合を変えるわけであるか, 結晶の大きさか適当に固体部が 35~40% ぐらいの温度で行なえば最上の結果が得られるとされている。もし温度が余り低いと粘性かかかるため液体部は結晶の再配列のための自由行動を少なくしてしまう。

ゆえに最大可塑性範囲を持つ結晶構造は急冷と凝固期間中に適度の機械的ウォーキングを行なうことによって確立される。

完全に結晶化し十分ウォーキングを受けたものでもチキソトロピー現象を表わすことは Mulder¹⁰⁾ が報告している。

ショートニング, マーガリンに適用するウォーキングの度合はつきの点で異なる。すなわちマーガリンの場合,

- 包装 あまり柔らか過ぎると包装不能になるので, 最小限度のウォーキングで結晶平衡に達するようにする。
- 分散度 液相が極度に細かく分散すると製品が粘くなり塩味が劣る。
- 結晶の大きさ 結晶を粗大にした方が口溶けがよく低温における伸展性もまざる。

過冷却および過冷却油脂に適用するウォーキングの度合がショートニングの性質にいかに関与するかの一例を、Joyner¹¹⁾は可塑性流動を起させるに要するミキシングエネルギーの比較においてあげている。(図-7 参照)

過冷却がショートニングのカタサおよびクリーミング(抱気)性に及ぼす影響の一例を表-1、図-8にあける。すなわち結晶構造の相違により、低温部のカタサおよびクリーミング性の持続はBの方が良好である。

A 流量 10,000 lb/hr, 冷却温度 20°C

B 流量 8,000 lb/hr, 冷却温度 18°C

図-7 温度、ウォーキングのミキシングエネルギーに対する影響

図-8 冷却温度とクリーミング価

表-1

製造冷却条件	カタサ (g)		
	22 5°C	10°C	23 5°C
(A) 62°C→26°C	9	97	11
(B) 62°C→22°C	7	74	8

測定値は各温度に二日間放置後測定したもの。

6) 温度処理

油脂の受ける温度履歴もまたショウ度に大きい影響を

与えるものであり、特に原料油脂の決まっているハター製造においては、温度処理とウォーキングのみがショウ度を決定する因子と考えても差支えないくらいである。マーガリンの可塑性改良には乳化中の温度管理と過冷却によって結晶核生成を調整する方法が有効であると Andersen は述べている。適度な固液比を持つものでも極端にウォーキングを強くし、冷却温度を低くすると、微細な結晶が過剰に生成されてかたくなりすぎる。この傾向を少なくするには、乳化中の結晶核生成管理を行わなければならない。結晶核が生成されると温度低下による液体部の粘度増加のため結晶の動きが抑制され、かくはんを激しくしなければ核の周囲に大きな結晶が生成されやすくなる。一度核が生成されると核は温度変化中結晶化のための中心として持続し、融点より数度温度が上っても顕微鏡の大きさを保持し、再び冷却したときにより大きな結晶に発展する中心となるといわれる。

ホテターでショートニングを製造する場合も、急冷前に予冷して結晶核がなるだけたくさんてきような方法を探っている。

ショートニングは一般に製造直後 25~30°C で 24~48 hr 熟成工程を行なうのが普通である。熟成は製品の可塑性をよくするために行なうのであるが、熟成中には低融点クリセリトが部分的に融解し、貯蔵中の気温低下による緩慢な冷却によって大小の結晶を持った適度な構造に変えるので、熟成により製品は温度変化にあっても使

図-9 熟成とクリーミング価

用時の温度では最も望ましい可塑性を取りもどすよう調節される。組織的にもより均一で機械的に強い結晶粒子になり、クリーミング性は熟成しないものよりよくなる。

(表-2、図-9 参照)

熟成によるショウ度変化は緩慢な再冷却による粗大結晶の生成と、低温度における固体脂含量の低下のためと考えられている¹²⁾、部分的融解、再結晶後の検鏡では結晶の変化は認められず長時間の熟成では長針状結晶に

表-2

カタサ (g)

	22 5°C	13°C	23 5°C
熟 成 品 A	5	48	4 5
非熟成品 B	10	53	9

A B とともに製造条件同じ、熟成は 29°C, 24 hr

変りかえてかたくなることもある¹³⁾。

マーガリンの場合にも熟成の効果は認められるか、熟成により油脂組織の軟化した細胞間質中に水滴を合一せしめてエマルションを部分的にアンバランスにしたり、表面の水分が蒸発したりするので熟成は実際的でなく不可能である。

粘弾性測定法

可塑性の特性と弾性の特性を有するマーガリン、ショートニング類の粘弾性を測定する客観的方法是多くの研究者によって試みられてきているが、これらは総合されたすべての硬度特性を個々に異なる特殊な条件下で求めているので、より直接的に実際のな方法はまた得られていない。現在われわれが採用している測定法はチョウ度の差異をたた数値的に表示するための妥当性があるのみで、試料そのものの粘弾性のすべてを表現しうする方法ではない。

粘弾性測定法は大別して単一応力による静的測定と周期的応力による動的測定の二種に分けられる。高分子材料その他の最近の進歩は、低周波領域から可聴周波あるいは超音波領域にわたる動的測定法の駆使によって促進されたといっても過言ではない。これに反しマーガリン、ショートニング類の粘弾性測定法は、その大半が静的方法であり、動的測定の適用はこの分野の今後に残された一課題といえる。

可塑性の表示法として多少の理論性を持つものは結局流動変化の決定であるか、流動変化を図式的に求めるものに毛細管プラストメーター法がある。これは Bingham か見出した可塑性物質についての式

$$\mu(F-f) = \frac{dv}{dr} \quad \begin{array}{l} F \text{ セン断応力} \\ f \text{ 単位面積当りの正切応力} \\ v \text{ 流速} \\ r \text{ 二層間の距離} \end{array}$$

から出発して、Buckingham か発展させた式

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi R^4 \mu}{8 l} \left(P - \frac{4}{3} p + \frac{p^4}{3 P^3} \right) + \frac{\pi R^3 \epsilon P}{2 \eta l}$$

V/t 流量/sec P 圧力
 R 毛細管半径 p 降伏値の圧
 ϵ 潤滑層の厚さ

を基礎として

$$A = \frac{\eta \pi R^4 \mu + 4 \pi R^3 \epsilon}{8 l \eta}$$

$$B = \frac{\pi R^4 \mu p^4}{24 l}, \quad C = \frac{4 p \pi R^4 \mu}{24 l}$$

と置きかえて得た式

$$\frac{V}{t} = AP + \frac{B}{P^3} - C,$$

に実測値 ($P_1, \frac{V_1}{t_1}$)($P_n, \frac{V_n}{t_n}$) をプロットした曲線上の3点を上式に代入して得た三元連立方程式をとき、 B, C を求め、さらに次式により p, f, μ を求める。

$$p = \sqrt[3]{\frac{4B}{C}}, \quad f = \frac{R}{2l} \sqrt[3]{\frac{4B}{C}}, \quad \mu = \frac{3C}{\pi R^3 f}$$

毛細管法の一例の構造を 図-10 に示す。

A 試料容器, B カス流量計, C 圧力計
 D 読み取り器, E 空気加圧タンク F 恒温ソウ
 G 毛細管, J 圧力計

図-10 毛細管プラストメーター

可塑性試料が毛細管Gを通してIに流出すると、流出量と等容の空気はBを通して押出される。Dを用いてJの圧力減少を読み V/t を知る。流出させた圧力をCで読む。このようにして塑性性、降伏値を求めることかてきるか、計算かかなり面倒であること、測定値と計算値の一致か少ないことなどのほかに、塑性曲線か直線にならないという本質的な欠陥がある。

毛細管法を油脂に適用したものに Söltoft の方法¹⁴⁾がある。かれは長さ 100 mm, 直径 29 mm の毛細管に試料を入れ、定温、定圧(空気圧)下で押出される油の量を測定して流動変化を実験的に誘導した。毛細管の半径 r , 長さ l , 壁におけるヒスミ力 S , 変形速度 D , 単位時間の流出量を V , 管の一端に加えた圧力を P とすればニュートン流動ては

$$S = Pr/2l, \quad D = 4V/\pi r^3$$

ヒンガム流動ては

$$S = \frac{P - (4p/3) + p^4/3P^3}{2l}, \quad D = 4V/\pi r^3, \quad p \text{ 降伏}$$

点て表わされる。

図-11におけるDのように P が $p(X)$ 以下の値ては流動は起らず, P か p を越えるとますますゆるすへり(slip)か認められ, つきに試料の粘度に等しい傾斜を持

つ流動を示すに至る。Søltøft は cc/min または sec で表わした $4V/\pi r^3$ に対して dyne/cm^2 で表わした $Pr/2l$ をプロットして実験的に粘度、降伏値を求め、 $3/4 \times p$ の値を油脂のカササ “firmness” とした。この方法は可塑性を数値的に表示し得ない欠点はあるが、求められた流動曲線は測定器の大きさに無関係で、流動変化を図式的にありのまま表示し、変形の実相を指示する利点がある。

原料および中間製品の測定に応用される簡易法に Feuge¹⁵⁾ のマイクロ針入度法があるが、最終工程における冷却、ウォーキング、熟成などの条件は製品のチョウ度に大きな影響を与えるので、この方法で測ったチョウ度は製品のチョウ度と必ずしも一致しない欠点がある。固体脂含量測定には膨張計法¹¹⁾があり、水添の管理、配合原料の管理などに利用されている。最終製品のチョウ度測定にはグリースの ASTM 針入度計、Kruisheer¹⁶⁾ の硬度計の利用から発展して Clardy¹⁷⁾ によって改良されたコンシストメーターが広く用いられている。このメーターは 図-11 のようにスプリングを内蔵した筒とケーシおよびプランシャーからなり、プランシャーの先のシリンダーの内壁は、試料が開口を貫通するとき変形が起るように円錐形になっている。

チョウ度を測定するには試料の平らな面に 30 sec 当たり 1 1/2 inch の貫通速度をもってプランシャーを押圧

図-11 コンシを自動記録し、その自記グラフよりカサストメーター、安定度などパン生地流動性が判定できるものである。Loska の考案したレオメーターは ASTM グリースウォーカーとファリノグラフを組み合わせたもので試料をクリーンウォーカーに充てんし、ウォーカー自体恒温ソウにつけて測定する。上下運動によって試料に応力を与える多孔板付きピストンのストローク数を横軸に、各ストローク数においてファリノグラフが示す最大メーターグラムトルク(ストローク抵抗)にス

トローク数を掛けた数値を縦軸にとって得られる曲線から、最初の抵抗力および粘性変化のスロープが求められる。(図-12 参照)。かれはこの二つからチョウ度と変形に対する安定度かわかるとし、22°C、30°C で測定した試料の傾斜の正切値によって可塑範囲を表わしている。

図-12 変型豚脂の変形曲線

最後に、Mohr¹⁹⁾ が提唱したハターの粘弾性測定法を参考に付記する。かれは 20°C における切断硬度および固有断面屈曲度(形状硬度)、15°C における切断硬度、加圧断面屈曲度および伸展度などの測定が有効であると述べている。

切断硬度は 1 g の下台を有する台ハカリの上に、一辺 2.5 cm の正六面体の試料をおき、0.1 mm/sec の速度で直径 0.3 mm の斜金により切断したときの台ハカリに及ぼす力 (g) で読み取られる。固有断面屈曲度は試料の自重による変形を測定するもので、 $2 \times 2 \times 10$ cm の試料を 8 cm の間隙にある 2 枚の刃に乗せられた上板の上におき、6 hr 後の試料のギョウ(撓)曲を mm で表わしたものである。加圧断面屈曲度は $2 \times 2 \times 10$ cm の試料をハター棒の自由間隙が 6 cm になるように 2 枚の刃の上におかれた坐板の上におき、これに下端が巾 5.5 mm、長さ 6.8 mm に作られた加圧用鉄帯を 0.1 cm/sec の定速度で加圧し、台ハカリの目盛に現われる最高の力(この値を越えるとハター棒は割れるかまたは裂け始める)を測定する。伸展度は特製箱に試料を入れこれに 2 mm の厚さの金属板を押込んで上昇した厚さ 2 mm のハター層を 1 cm/sec の定速度で刃を綱によりケン(牽)引し、ハカリと綱巻き器についたゼンマイハカリとの間に現われた抵抗の最大値を測定する。Mohr は各種のハターについて試験した結果、20°C で切断硬度が 15 g 以上、形状硬度が 0.7 mm 以上、15°C では伸展度が最高 1 kg、切断硬度が最高 100 g のハターが完璧であるとみなしている。

あ と が き

周知に属する事項を列記したきらいがあるが、以上油脂の粘弾性に影響を与える主要因子および測定法について大要を述べた。

欧米に比べ原料および消費面において事情を異にするわが国では、まだ解決されていない問題が数多くあり、まず諸現象に対応した基礎の本質を体系的に解明してゆかなければならない現状にある。しかし今後、食用油脂加工分野では風味改良の研究と相まって、流動学的諸問題の究明は品質の改良または新分野開拓の面からいって、より一層の努力と期待が望まれる次第である。

(昭和 33 年 9 月 30 日受理)

文 献

- 1) A.E. Bailey, "Melting and Solidification" (1950)
- 2) A.E. Bailey, "Industrial Oil and Fat Products" (1951)
- 3) A.J.C. Andersen, "Margarine", London (1954)
- 4) G.W. Scott Blair, 新食品学 (1953)

- 5) H. Green, "Industrial Rheology and Rheological Structures", New York (1949)
- 6) F.E. Luddy *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **32**, 522 (1955)
- 7) H.K. Hawley *et al.*, *ibid.*, **33**, 29 (1956)
- 8) E.W. Eckey, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1183 (1948)
- 9) C.W. Hoerr, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **32**, 41 (1955)
- 10) H. Mulder, "International Dairy Congr.," 181 (1949)
- 11) N.T. Joyner, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 526 (1953)
- 12) Fulton *et al.*, *ibid.*, **31**, 98 (1954)
- 13) N.N. Hellman *et al.*, *ibid.*, **32**, 110 (1955)
- 14) Søltoft, *Pro. Intern. Rheol. Congr.*, **II**, 273 (1948), **III**, 72 (1949)
- 15) R.O. Feuge, A.E. Bailey, *Oil & Soap*, **21**, 78 (1944)
- 16) C.I. Kruisheer *et al.*, *Chem. Week.*, **35**, 719 (1938)
- 17) L. Clardy *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, (1952)
- 18) S.J. Loska, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 495 (1957)
- 19) W. Mohr, *Fett u. Seifen*, **52**, 342 (1950)

訂 正 お よ び 補 足

Vol.7, No.2 総説「天然ステリンについて」の訂正および補足

松 本 太 郎

オリザノールおよびシクロユカレノールについて誤って記載し、またその後の報告も発表されたのでつぎのとおり訂正する。

p. 67 左欄 28 行目から 30 行目まで

オリザノールは金子、土屋によって発見され⁵⁸⁾、生化学的活性が認められ、数種のトリテルペンアルコールのフェルラ酸エステルとされた^{59a)}。太田、清水はオリザノールを分別し、そのうち 2 種はシクロアルテノール⁵⁹⁾および 24-メチレンシクロアルテノール^{59a)}のフェルラ酸エステルとした。シクロアルテノールはまたナタネ油にも存在し⁶⁰⁾、オリステリン……………

p. 67 右欄の表

シクロユカレノールの項は削除する。

p. 68 右欄 13 行目から 21 行目まで

シクロラウデノールが知られている。これは C₃₁ で 24b-メチルの配置とされた。

上記のシクロユカレノールはその後、4 β -ジメチル-24-メチレンシクロアルテノールとされ^{72a)}、ステリン核にさらにメチル基が 2 つ置換している。

ジメチル誘導体としてはまた 4,4'-ジメチル-7-コレステノールがネズミフン(糞)から分離された⁷⁵⁾。

さらにモノメチル誘導体としてシトラジエノール(4 α -メチル-7,24(29)-スチグマスタジエノール)もオレンジ皮などから分離された⁷⁶⁾。

このような物質は C₃₀ のトリメチルステリンから通常のステリンへ移る生化学的中間物質とも考えられ、興味深いものであろう。したがってステリン核のメチル誘導体としてはつぎのとおりに分類できる。

ステリン
メチルステリン

モノメチルステリン
ジメチルステリン
トリメチルステリン

その他 C₂₇-ステリンとして 7-コプロステノール (Colemann & Baumann), 4^{5,7,22} コレスタトリエノール (高木, 外山) が分離された。また天然のステリンがフェルラ酸エステルとしても存在することが明らかにされた (田村, 松本ら)。

その他の訂正 (—印挿入「」印削除)

p. 62 右欄 5 行目 ラノステリンなどは 460 m μ および

p. 63 左欄 25 行目 これによる $V_{C=C}$ 1670 cm⁻¹ 以外

の 右欄 26 行目 知られているが、970 cm⁻¹ に強

く 右欄表 アプトスタノール 24 a M 20 a

p. 64 右欄 29 行目 アプトステリンは「還元生成物が」

p. 68 右欄 20 行目 吉田らは β -オリステノール (C₃₀ 4²⁵)

追加文献

58 a) 土屋, 加藤, 遠藤, 東工試報告, **51**, 359 (1956)

59 a) G. Ohta, M. Shimizu, *Chem. & Pharm. Bull.*, **6**, 325 (1958)

72 a) J.S.G. Cox, F.E. King, T.J. King, *Proc. Chem. Soc.* **1957**, 290

75) W.W. Wells, D.N. Neiderhiser, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6569 (1957).

76) Y. Mazur, A. Weizmann, F. Sondheimer, *ibid.*, **80**, 1007 (1958); A. Weizmann, Y. Mazur, *J. Org. Chem.*, **23**, 832 (1958)