

があるものの、大局的にはよい一致がみられる。高温部において理論値と実験値との間に相違する傾向が認められるのは、この領域が一次元モデルでは整理できない円錐状の燃焼コーン部に相当するためである。以上雖はあくではあるが、熱分析手法がたばこの燃焼過程の解析に有効に活用されることを例証したつもりである。

冒頭述べたように、紙巻たばこが製品化されるまでには多くのプロセスを経、これによって熱分解の挙動が影響される他、嗜好の多様化、喫煙衛生上の要請等から、今後熱処理による改質等が増大することが予想される。たばこは研究材料として厄介窮まりない代物ではあるが、熱分析は今後のたばこの研究に種々の形で貢献して行くものと考えられる。以上編集委員諸氏の御好意によりあえて投稿させていただいたわけであるが、多少なりとも興味をそそる趣でもあったならば望外の喜びとするところである。

文 献

- 1) R.J. Philippe et al., *Tobacco Sci.* 7, 21 (1963).
- 2) M.E. Edmonds et al., *ibid* 9, 48 (1965).
- 3) 山下ら, 専売中研報 **No 117**, 161 (1965).
- 4) 小尾ら, 分析機器 **6**, 389 (1968).
- 5) H. R. Burtone et al., *Tobacco Sci.* 13, 134 (1969).
- 6) C. O. Tiller et al., *Beitr. Tabakforsch.* 9, 7 (1977).
- 7) 村松ら, 未発表
- 8) 鮫島, 未発表
- 9) F. Orsi, *J. Thermal Anal.* 5, 329 (1973).
- 10) 布村, 材料 **22**, 913 (1973).

2. 油脂食品への熱分析の応用

新 谷 勲*

加工油脂業界では近年とくに物理的特性に関する研究が重要視されるようになった。古くからはX線回折や電子顕微鏡、また最近では核磁気共鳴などによる検討が行われているが、近年著しく進歩した熱分析による検討も行われるようになった。

油脂における熱測定は、油脂の融解、凝固現象を把握するための分析法である。油脂の昇温、降温によるサーモグラムは油脂の融解、凝固に伴う吸熱、発熱プロセスと結晶転移に伴う吸熱、発熱プロセスが直接反映しており、これらは構成するグリセリドの種類および量に裏付けられる。今回は食用加工油脂を対照としてこれらの測

* (財)日本食品油脂検査協会：東京都中央区日本橋浜町
3-27-8

定法ならびに測定例について述べる。

1. 物性検討手段および工程管理への応用

1.1 加工油脂の融解、凝固挙動

カカオ脂は速融性で融解幅の狭いことが特徴とされ、同様のことがヤシ系油脂の場合にもみられる。これが食したときの口だけの冷涼感に重要な要因になっており、この融解挙動についてDTA^{1)~3)}やDSC^{4),5)}による熱処理等の技術的問題について検討している。またマーガリン、バターおよびショートニングのような可塑性油脂食品の物理的性質については古くから種々の検討が行われている。とくにマーガリン、バターは保形性、口だけ性およびパンに塗るときの伸展性などの物理的要件が要求され、判定方法もいろいろあり一般には硬度、粒度、固体脂指数などが測定されているが、昔はほとんど官能的な評価法に頼っていた。マーガリンの物性研究のため分離油脂を熱処理し、結晶を安定化した試料についてDTAによる検討も行われている。しかしマーガリン、バターは水と油を乳化し急冷ねり合せてつくられたものであるから、物性と対比するためには製品そのままで熱分析することが好ましい。この場合試料を融解して直接セルに充てんすることはできないので、あらかじめセルに α -Al₂O₃を入れコルクボーラーで試料を注意深く押出してのせ、セルを軽くタップして均一に充てんして測定すると再現性のあるDTA曲線を得ることができ、分離油脂と製品ではかなりの差がみられる⁶⁾。

1.2 熱量の測定

油脂の融解熱や転移熱量は従来比熱測定法から求められていたが、操作が煩雑で測定に長時間を要することから精度がよい熱量を求めることができなかった。標準物質として水銀、ガリウム、インジウム、亜鉛およびスズを用いてDTAを行い、検量線から融解熱および熱容量を短時間に測定できる^{7)~9)}。またココアバター、チョコレート、生パンの熱容量と比熱を測定し、これら製造機の加熱部および冷却部設計上の基礎データを得るのに利用した報告¹⁰⁾もある。

1.3 固体脂指数および水分

通常固体脂指数は膨張法で測定されるが操作時間が長く熟練を要すし、また最近NMRによる方法も検討されているが、装置があまりにも高価なため一般的でない。DTA、DSC曲線に現われる吸熱ピークは油脂の融解を昇温とともに連続的に示しているものと見なすことができ、しかもDSCでは吸熱ピーク面積は融解熱量に相当することから算出することができる。算出方法は各研究者によって差がみられるが、大体次の3方法に大別される。①完全固体から完全液体までの全融解熱量(ΔH_0)

に対する完全固体から任意温度までの融解熱量 (ΔH_f) より、 $\Delta H_f / \Delta H_0$ で求める方法¹¹⁾、2 融解熱量 (ΔH_0) を一定として任意温度までの熱量 (ΔH_f) から $\Delta H_f / \Delta H_0$ で求める方法¹²⁾、3 あらかじめ既知の固体脂指数の DSC 曲線を求め、未知試料の DSC 曲線と比較して求める方法¹³⁾ などの報告がありどのような油脂にも適用でき、測定温度範囲に限度がなく測定所要時間は約 1 時間と他の方法に比べて非常に短く、しかも試料量が少なくすすむ等の長所がある。

またマーガリン、バターのような油中水型エマルジョンでは 0°C で融解ピークが得られることから図 1 に示すように、ピーク面積を水の融解熱 80 cal g⁻¹ とし水分量を測定することもできる¹⁴⁾。

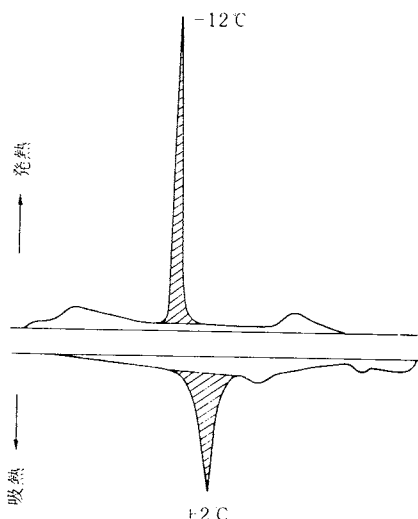
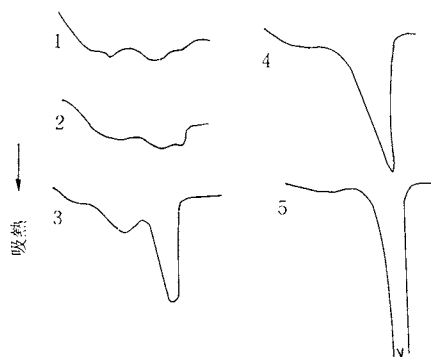


図 1 マーガリンの DSC 曲線

1.4 加工工程での品質管理

食用油脂の水添の工程管理には一般に融点、よう素価、固体脂指数が測定されている。順次段階的に水添し、その DTA 曲線の変化をみると図 2 に示すようによう素価の高い場合は結晶性に乏しく明確なパターンを得ることができないが、水添が進むにしたがって融解特性を見出すことが可能となり、しかも油脂の種類によっても特徴がみられる¹⁵⁾。

エステル交換は 2 種又はそれ以上のグリセリドの脂肪酸基の交換を行う反応で加工油脂の製造に広く利用されている。方法にはランダムとダイレクト交換法の 2 方法があるが、前者で行った場合のチェック方法はわずかに融点、固体脂指数から判定しているものほとんど不可能に近い。この判定方法として一例を図 3 に示すようにエステル交換前後の融解挙動の変化を DTA により求めることができる^{16), 17)}。



1.	よう素価	76.7
2.	"	60.3
3.	"	40.0
4.	"	22.5
5.	"	2.8

図 2 硬化綿実油の DTA 曲線

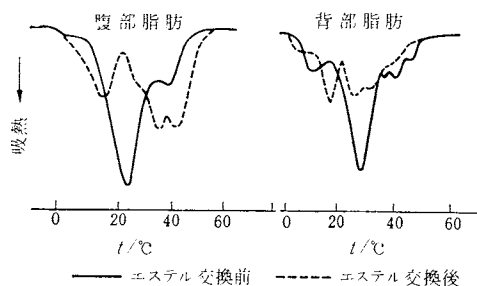


図 3 豚脂の DTA 曲線

分別油脂はパーム油、ハードバター等広く行われているがこの工程管理にも利用できる。またウインターリングはサラダ油の製造には不可欠な工程であるが、その程度を知る方法として低温での融解、凝固挙動を連続降、昇温 DTA 曲線から求めることができる¹⁸⁾。

1.5 酸化安定性の測定

油脂の安定性の測定方法として AOM があるが、これは高度な測定技術が要求されることと、時間のかかる不利な点がある。そこで実用的見地からこれに代る DSC の応用を試み、従来の AOM と吸収スペクトル法と対比したところきわめて良い相関にあり、測定時間も AOM では 156 時間要したのが DSC では 4 時間以下に短縮できた¹⁹⁾。

また油脂の酸化過程における変化は酸素吸収のための重量増加と分解過程での反応熱を伴う。したがってこれらの重量変化と熱変化を測定する新しい熱分析技術も紹介されている。すなわち ① 圧力示差熱量計、② 等温熱重量分析、③ 動的熱重量分析の 3 つの異なった方法があり AOM 値とよく一致し、短時間に測定できる有利性を有する²⁰⁾。

2. 偽和油脂判別への応用

油脂食品、とくにバター脂、オリブ油、カカオ脂、豚脂中の異種脂肪の検出方法として種々の方法が行われているが、ここでも熱分析による方法が試みられている。

2.1 豚脂中の異脂肪

この検出法としては古くからボーマー法があるが、この方法で得たアセトンからの析出グリセリドのDTA曲線から牛脂5%以上混入された場合判別できる²¹⁾。油脂そのものからの検出にDTA, DSCを利用^{22)~25)}した報告があり、降温DTAと併せて検討すると牛脂5%、馬脂10%以上から判別できる²⁶⁾(図4)。

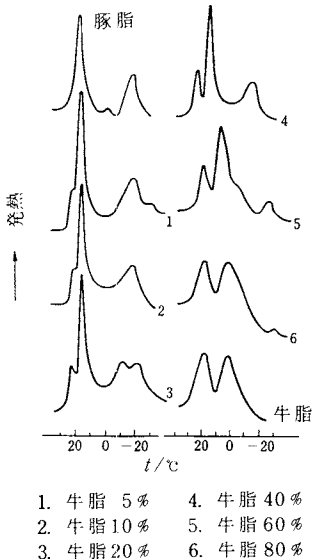


図4 牛脂混入豚脂の降温DTA曲線

2.2 バター脂の純度判別

この判別法は古くから検討され、最近ではステロールやグリセリドによって行われているが、合成乳脂肪が混入された場合その検出はきわめて困難である。連続降、昇温DTA曲線から5%以上の異脂の判別²⁷⁾ができるが、混入脂が植物油脂の場合はステロールのGLC法の方が精度が良い。しかし分析に要する労力と時間は熱分析が優れている。また合成脂は従来の方法では判別できなかったがDTAで20%以上からは判別できる。

2.3 ゴマ油、オリブ油の純度判別

低温領域(-100°Cまで)での昇、降温DTAにより、ともに他の油が20%以上混入された場合ほぼ判別できるが、混入されたものの種類、量まではわからない²⁸⁾。

3. あとがき

油脂での熱分析の利用は基礎的研究は従来すでに使わ

れているX線回折、電子顕微鏡、赤外吸収スペクトル等の結果と対応しながら進められ、品質管理面でもガスクロマトグラフィー等とも対応しながら可能性を追求しているのが現状と思われる。今後のこの分野でもますます応用開発が進むものと期待する。

文 献

- 1) H. Witzel, R. Heisis, *Fette-Seifen Anstrichmittel* 71, 663 (1967)
- 2) R. Perron, A. Mathieu, *Rev. Franc. Corp. Gras*, 15, 23 (1968)
- 3) B. Lóránt, G. Rajky, M. Takács, *Seifen-Ole-Fette-Wachse* 98, 107 (1972)
- 4) G. M. Chapman, E. E. Akehurst, W. B. Wright, *J. Amer. Oil Chemist's Soc.* 48, 824 (1971)
- 5) N. V. Lovegren, M. S. Gray, R. O. Feuge, *J. Amer. Oil Chemist's Soc.* 53, 108 (1976)
- 6) 新谷 勲, 丸山武紀, 守瀬恵美子, 今村正男, 松本太郎, *油化学* 19, 891 (1970)
- 7) R. A. Yonoskie, *J. Amer. Oil Chemist's Soc.* 44, 446 (1967); 46, 49 (1969)
- 8) R. A. Yonoskie, *Polymer Preprint Amer. Chem. Soc. Riv Polymer Chem.* 9, 923 (1968); *Proc. Amer. Chem. Soc. Symp. Analytical Calometry* 167 (1968)
- 9) Ü. Riiner, *Proc. 4th Scand Symp. Fats Turku* 75 (1965)
- 10) K. Becker, J. Bauermeister, *Ind. Aliment* 9, 57 (1970)
- 11) A. P. Benz, 1967, A.O.C.S. Spring Meeting
- 12) A. P. Benz, B. G. Bridenbach, *J. Amer. Oil Chemist's Soc.* 46, 60 (1969)
- 13) W. J. Miller, W. H. Koester, F. E. Freeberg, *J. Amer. Oil Chemist's Soc.* 46, 341 (1969)
- 14) 丸山武紀, 新谷 勲, 今村正男, 松本太郎, *油化学* 20, 290 (1971)
- 15) 新谷 勲, 丸山武紀, 今村正男, 松本太郎, *油化学* 18, 459 (1969); 18, 783 (1969)
- 16) H. P. Kaufmann, H. Schnurbusch, *Fette-Seifen Anstrichmittel* 61, 177 (1959)
- 17) 今村正男, 新谷 勲, 松本太郎, *油化学* 18, 124 (1969)
- 18) 新谷 勲, 丸山武紀, 今村正男, 松本太郎, *油化学* 19, 210 (1970)
- 19) C. K. Cross, *J. Amer. Oil Chemist's Soc.* 47, 229 (1970)
- 20) R. L. Hassel, *J. Amer. Oil Chemist's Soc.* 53, 179 (1976)
- 21) 今村正男, 新谷 勲, 丸山武紀, 松本太郎, *油化学* 17, 665 (1968)
- 22) 今村正男, 新谷 勲, 丸山武紀, 松本太郎, *油化学* 18, 171 (1969)
- 23) E. Mares, *Nahrung* 9, 881 (1965)
- 24) 長崎晶子, 岡田敏史, 伊阪 博, 持田研秀, 医薬品

- 研究 4, 52(1973)
- 25) A. Huyghebaert, L. Kiekens, H. Hendrickx, Lebensm. *Untersuch-Forsch* 149, 24 (1972)
- 26) 今村正男, 新谷 勲, 丸山武紀, 松本太郎, 油化学 18, 292(1969)
- 27) 新谷 勲, 丸山武紀, 守瀬恵美子, 今村正男, 松本太郎, 油化学 19, 215(1970)
- 28) 新谷 勲, 丸山武紀, 今村正男, 松本太郎, 油化学 19, 288(1970)

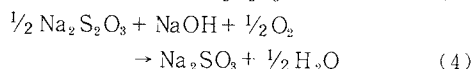
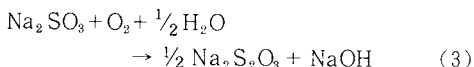
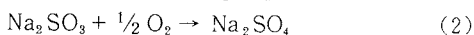
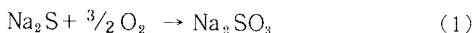
3. 発熱体の熱量測定と応用例

吉田 利三郎*

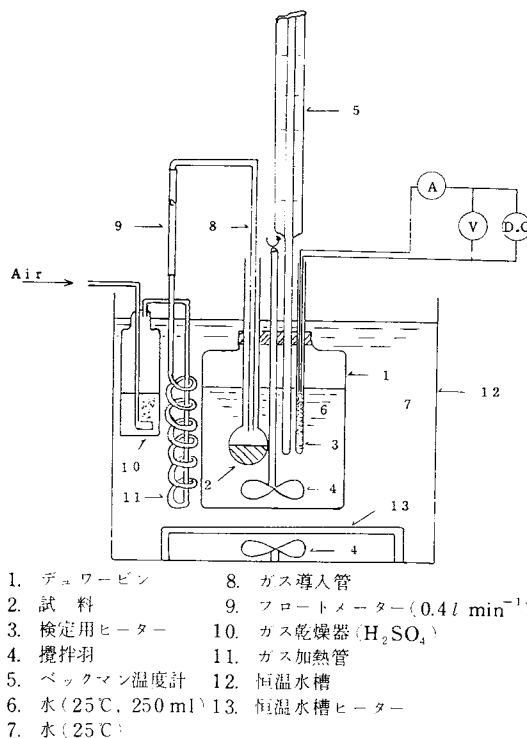
石油ショック以来省エネルギー、石油以外のエネルギー源たとえば石炭の液化、太陽熱、化学反応熱エネルギーの活用などの研究が見直されている。筆者らは無機顔料、紺青の応用研究の一環として炭化鉄の合成を行ない、炭化鉄の物性研究中に発熱現象を発見、応用展開し新規発熱体を開発した。新規発熱体の発熱原理、熱量測定および応用例に関し御紹介する。

1. 新規発熱体の発熱原理と熱量測定

新規発熱体の組成はアルカリ金属硫化物、アルカリ金属多硫化物またはこれらの含水塩と炭素あるいは炭化鉄より構成され酸素ないし空気と接触することにより発熱する。したがって発熱原理の観点から酸化反応に属する。発熱組成物として硫化ナトリウムを使用した場合の主な反応は下記(1)~(4)に示すことができる。



上記反応式中(3)、(4)は水の存在下で進行するが、空気中の水分でも十分反応の起ることが観察されている。また炭化鉄および炭素は上記酸化反応の触媒として作用するものと推定される。発熱体の開発に際し熱量測定は発熱組成物の選択のみならず反応機構を推定するうえからきわめて重要な手法である。筆者らが使用中の熱量計は図1に示したように、一般に使用されている反応系熱量計を開発目的に適合するよう若干改良を加えた。発熱量の測定は試料を窒素ガス雰囲気中で充分混合調整し、2gを精秤、25℃に保たれた恒温槽中に予備加熱後測



1. デューワービン
2. 試料
3. 検定用ヒーター
4. 攪拌羽
5. ベックマン温度計
6. 水(25℃, 250 ml)
7. 水(25℃)
8. ガス導入管
9. フロートメーター(0.4 l min⁻¹)
10. ガス乾燥器(H₂SO₄)
11. ガス加熱管
12. 恒温水槽
13. 恒温水槽ヒーター

図1 反応系熱量計装置図

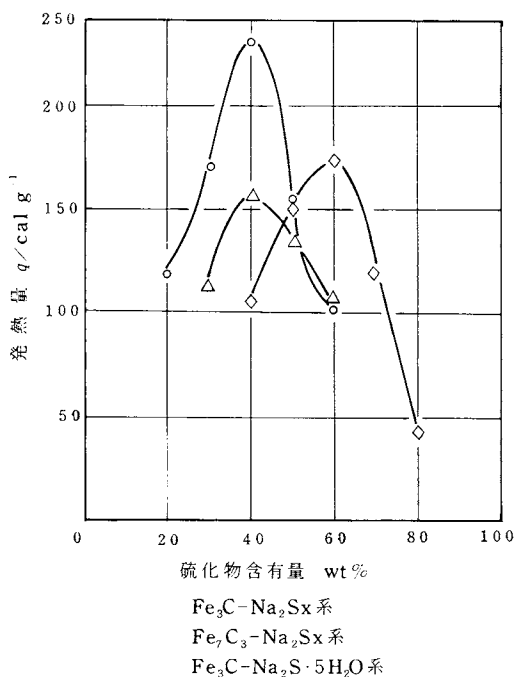


図2 炭化鉄-硫化物系の発熱量

定器試料室に移す。25℃の乾燥空気0.4 dm³ min⁻¹ 試料室に送入しつつ発熱による水の温度上昇をベックマン温度計により測定する。発熱量の検定は発熱量測定と同一

* 東洋インキ製造(株)技術研究所: 東京都板橋区加賀 1-13-1