

## 〈熱測定応用研究の頁〉

## TG の食用油脂への応用

Applications of TG Method to Edible Fats and Oils

丸山 武紀, 新谷 勲

## はじめに

熱分析が食用油脂の分野に用いられたのは比較的早く、1958年にはDTAの応用例が報告されている<sup>1),2)</sup>。当時の装置は電気部品を集めて作った“手作”であり、データの収集に労苦がしのばれる。しかし、油脂の多形転移に伴う吸、発熱現象が明瞭に検出されている。

その後、DSCが市販され、マイナス温度領域からの測定が容易になり、しかも、熱量が定量的に評価できることから、急速に普及してきた。

一方、TGが食用油脂の研究に用いられたのは1974年ごろで、油脂の酸化安定性の測定に試みられた<sup>3)</sup>。それ以来、TGの酸化安定性への応用例がいくつか報告<sup>4)-9)</sup>されているが、日常業務には取り入れられていない。

著者らは、食用油脂の品質評価におけるTGの利用方法について検討を加えたので、その可能性と問題点を整理した。

## 1. 一般特数との関係

油脂の性状をあらわす特数に、けん化価(SV)とヨウ素価(IV)とがある。これらは油脂を構成するトリグリセリド組成の概略をあらわす。SVとIVとTG曲線の関係についてWesoxowski<sup>10)</sup>は精製魚油で調べ、分解開始温度はそれらと直線関係を示し、高い相関関係が得られると報告している。著者ら<sup>11)</sup>は魚油以外の精製植物油脂15種を用いて、同様の検討を行なった。油脂のTG、DTG曲線の一例としてFig.1にえごま油の場合を示した。二重結合を多く含む油脂では、温度

が上昇するにつれて重量が増加し、次いで減少する。減量開始温度を測定開始時の基線より下がり始める点とし、SV及びIVとの関係を求めた。油脂の種類が異なっても、減量開始温度が高くなるにつれてIVが低くなり、相関関係が得られた。しかし、減量開始温度とSVとは、このような関係を示さなかった。

SV、IVは油脂の品質を保証する基準値<sup>12)</sup>として用いられるので、その数値には相応の精度が要求される。減量開始温度がIVと相関を示しても、そこから整数値の精度で数値化するのは無理である。しかし、油脂の水素添加工程下においては、反応の進み具合を迅速にチェックしなければならない。このような場合には、IVの補助分析として、利用できる可能性がある。

## 2. 水分、灰分

バター、マーガリン、マヨネーズは油脂を主成分とし、副原料に少量のタンパク質、炭水化物、食塩を加えたO/W型の乳食品である。これらの食品では、水分は常圧105℃乾燥法、灰分は600℃灰化法で測定<sup>13)</sup>されている。

大部分の食品はTGで測定すると、水分が100℃前後で蒸発し、600℃以上では灰分が残存するので、それぞれが定量できるはずである。このような考えから、TGでマーガリン中の水分の定量を試みた<sup>14)</sup>。昇温速度が5℃/minでは水分が蒸発し終る前に、炉の温度が油脂の分解温度に達し、正確な水分量を求められなかった。そこで、105℃に到達後20min保持し、再び昇温することとした。このようにして測定した水分量と、常法で測定した値とを対比すると、Fig.2に示したように、良く一致した。

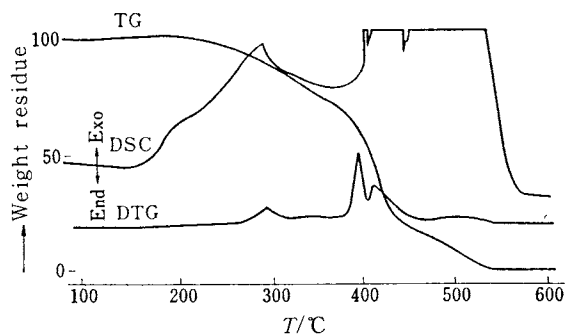


Fig. 1 TG, DTG and DSC curves of perilla oil determined under the stream of air

(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 〒103

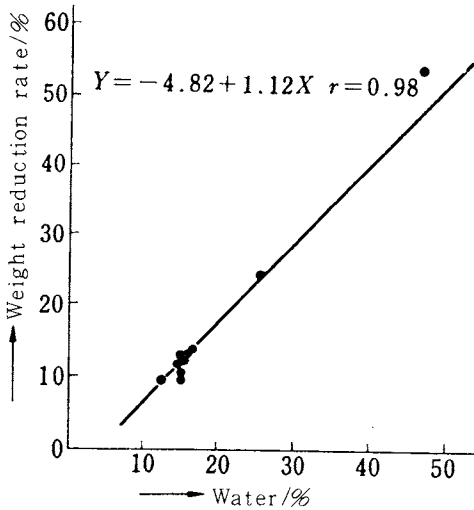


Fig. 2 Plot of weight reduction rate of isothermal step at 110°C vs. water content for margarine

灰分の定量については、詳細な検討を加えなかったが、マーガリンでは大部分が食塩なので、炭化物が残らないように条件を設定すれば、測定は可能である。

本法による利点は、数時間以内に水分と灰分とが求められることである。一方、同時に多数の試料を処理できないのが、欠点である。

### 3. 酸化安定性

食用油脂は二重結合を多く含むので、酸化を受けやすい。酸化した油脂は味覚が低下するだけでなく、食品としての安全性にもかかわるため、その安定性を調べることは重要である。酸化安定性の測定は、油脂を高温に保ち、空気を吹き込みながら経時的に過酸化物の生成量を分析する方法が用いられている<sup>15)</sup>。この方法は再現性が比較的良好。しかし、測定が面倒であり、長時間を要するので、迅速、簡単な方法が要求される。

この分野に熱分析が最初に用いられたのは、DSCである<sup>16)</sup>。測定は試料をセットした炉を高温に保つと、油脂の酸化が始まり、DSC曲線はゆるやかに基線から発熱側へ傾く、この発熱側へ傾くに要した時間から、安定性を評価するものである。その後、TGによる方法が報告<sup>4)~9)</sup>された。TGによる方法は、二重結合に酸素が付加し、重量が増加することを利用するものである。測定は炉の温度を一定の速度で昇温する方法と、高温に保持しながら測定する方法とが用いられている。安

定性は、前者では重量が増加し始める温度、後者では重量が増加し始める時間から求めている。

これらの方法を比較すると、DSCでは酸化初期における発熱量は少ないため、発熱開始時間を見きわめにくい。これに対して、TGでは重量の増加を検出しやすい。この場合、昇温法では重量増加の開始温度は、油脂の種類による違いが少ないので、酸化安定性の相対的な差を判定しにくい。

一方、恒温法では重量増加ヒークの最大勾配を基線に対して延長し、その交点となる時間を安定性とする。油脂の種類による安定性の違いが得やすいと、報告<sup>9)</sup>されている。

しかし、TGが酸化安定性の分析法として普及していないのは、装置が高価にもかかわらず、同時に多数の試料が測定できず非能率的なこと、酸化安定性に優れている油脂では、重量の増加がゆるやかなため、その開始時間を判定しにくいこと、などによるものである。

### 4. 油脂の劣化度合の判定

フライや天ぷらによる油脂の劣化は、熱酸化と加水分解とによって引き起こされる。劣化機構はそれぞれ異なるが、フライ操作中では同時に進行する。劣化度の判定はカルボニル基価、アニジジン価、極性物質質量等を定量し、総合的に判定する。

そこで、劣化判定にTGを応用した<sup>17)</sup>。試料にはファーストフードでフライに使っている油の、使用前及び使用中のものを用いた。フライ油は揚げ時間が増えるにつれて、減量開始温度が低下してきた。この現因はフライが進むにつれて、油脂中にカルボニル化合物、アルデヒド類、モノー、ジトリグリセリド、遊離脂肪酸等が増えてくるためである。TGから得られるデータは、化学分析値のように詳細な数値として表すことはできないが、劣化度の概略を把握することができる。

### 5. 発煙点, 引火点

食用油脂の発煙点, 引火点は加熱時における作業の安全性, 製品の歩留り等を判断するもので、重要な測定項目である。発煙点は、試料の熱分解物や夾雑物の揮発が著しくなる最低の温度である。引火点はさらに揮発が激しくなり、試料表面での濃度が引火するに十分な温度である。

これらの状態変化は重量にもあらわれるので、TG

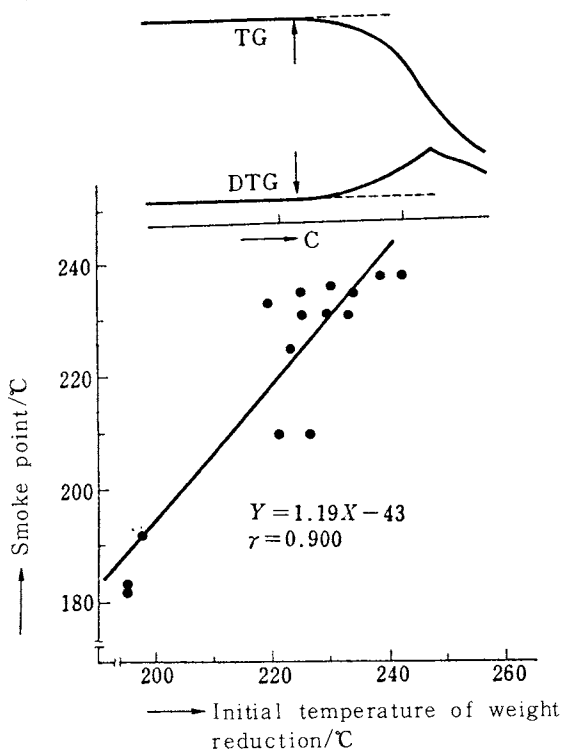


Fig. 3 Relationship between the initial temperature of weight reduction on TG or DTG curve vs. the smoke point by the Cleveland open cup method

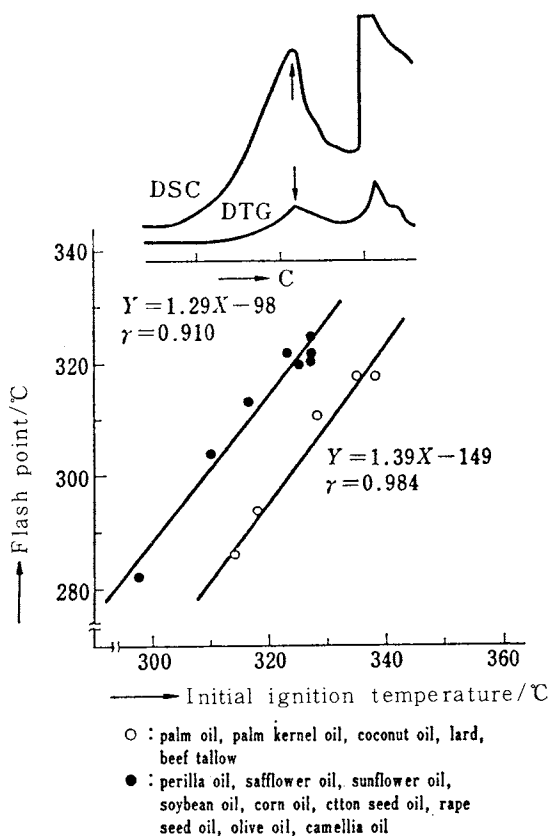


Fig. 4 Relationship between the initial ignition temperature on DTG curve vs. the flash point by the Cleveland open cup method

で検出できるはずである。15種類の食用動植物油脂について、TGで重量が減少し始める温度を、クリーブランド開放式引火点試験<sup>13)</sup>(C.O.C法)で求めた発煙点に対してプロットすると、Fig. 3のようになる<sup>14)</sup>。C.O.C法による発煙点が200℃以下の油脂では、TGの減量開始温度は約20℃高い。しかし、240℃前後では両方法で得た温度がほぼ一致し、相関係数も0.900と高い値が得られた。

引火点は外部から炎を与えたとき、引火する温度と定義されているので、TGでその操作をすることはできない。そこで、昇温中に自然発火する温度を用いた。発火すると重量の減少と発熱とが同時に起きるが、重量変化はTG曲線で見出すことはできなかった。しかし、Fig. 4に付記したように、DSCとの同時分析では、DSC曲線に発熱ピークが明瞭に記録される。この温度に対応して、DTG曲線にピークが現れた。DTG曲線での発火温度と、C.O.C法で測定した引火点との相関関係を求めると、Fig. 4のようになる。

豚、牛、バーム、ハーム核、ヤシのように常温で固体のもの、大豆、コーン、サタネ、米のように液体のものとは異なる回帰直線を示した。この違いはこれらの油脂に含まれる揮発性物質の種類、濃度が異なるためと考えられる。従って、原料油脂の種類が明らかかな場合には、DTG曲線にあらわれる初期の発火温度は、引火点に利用し得るものと判断される。

現在用いられているC.O.C法は、多量の試料を用いるので、測定中は油煙に悩まされる。また、温度の判定は視覚によるため、分析には熟練を要する。TG、DTGはこれらの欠点を改善するもので、さらに測定条件の詳細な検討を加えれば、実用化できる可能性がある。

### おわりに

食用油脂の品質管理において、加熱に伴う重量変化

を直接測定する分析項目は数少ない。しかし、この重量変化を利用して、間接的に測定できるものもあるのではないかと考えた。

TGによる食用油脂の重量変化は、トリグリセリドの不飽和度及び共存する少量成分の種類と量とに影響される。この現象を食用油脂の品質管理にどのように生ずるか、今後さらに検討を続ける所存である。

### 文 献

- 1) A. J. Haighton and J. Hannewijk, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **35** 344 (1958)
- 2) H. P. Kaufmann and H. Schurbusch, *Feete, Seifem, Anstrichmittel* **61** 177 (1959)
- 3) Nieschlag, H. J., J. W. Hagemann and J. A. Rothfus *Anal. Chem* **46**, 2215 (1974)
- 4) R. L. Hassel, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **53**, 179 (1976)
- 5) J. W. Hagemann and J. A. Rothfus, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **56** 629 (1979)
- 6) I. Buzás, J. Simon and J. Holló, *J. Thermal. Anal* **12** 397 (1977)
- 7) I. Buzás., E. Kurucz-Lusztig and J. Holló, *Acta Aliment. Acad. Sci. Hung.* **7** 335 (1978)
- 8) I. Buzás., E. Kurucz and J. Holló, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **56** 685 (1979)
- 9) M. Mikula and A. Khagat, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **62** 1694 (1985)
- 10) M. Wesoxowski, *Seifen-Oele-Fette-Wachse* **112**, 231 (1986)
- 11) 牛草寿昭, 丸山武紀, 新谷 勲, 松本太郎, 油化学 **36**, 857 (1987)
- 12) 農林省告示第523号 (昭和44年3月31日), 最終改正農林省告示第1225号 (平成2年9月29日)
- 13) 日本食品工業学会, “食品分析法”光琳, 東京(1982) p. 4, p. 239
- 14) 牛草寿昭, 丸山武紀, 新谷 勲, 松本太郎, 油化学 **37**, 742 (1988)
- 15) 日本油化学協会 “基準油脂分析試験法” 2. 4. 28. 1
- 16) C. K. Cross, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **47**, 229 (1970)
- 17) 牛草寿昭, 丸山武紀, 新谷 勲, 松本太郎, 油化学 **37**, 514 (1988)
- 18) 日本油化学協会 “基準油脂分析試験法” 2. 3. 10. 1

### 国際会議のお知らせ

## 食品ハイドロコロイドに関する国際会議

### INTERNATIONAL CONFERENCE ON FOOD HYDROCOLLOIDS

- 主 催 : 食品ハイドロコロイド研究会  
 後 援 : 日本食品工業学会  
 協 賛 : 日本熱測定学会ほか  
 日 時 : 1992年11月16日(月)～20日(金)  
 場 所 : 科技庁研究交流センター(つくば市)  
 予想参加人数 : 200～250名  
 会議の内容 : ●食品ハイドロコロイドの製造・生産  
 ●食品ハイドロコロイドの分析・構造  
 ●食品ハイドロコロイドの機能特性