

電気容量を用いた食用油脂の融点測定

羽倉義雄*・鈴木寛一*

Melting Point Measurement of Edible Fats and Oils Using Electric Capacity

Yoshio HAGURA* and Kanichi SUZUKI*

*Faculty of Applied Biological Science, Hiroshima University, 1-4-4, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8528

Determination of the melting temperature of fats and oils was attempted by measuring electric capacity (capacitance). Olive oil, soybean oil, rapeseed oil, peanut oil, corn oil, sesame oil and triolein were used as samples. Capacitance change with melting of samples was measured in the temperature range, $-160\sim 30^{\circ}\text{C}$ using a capacitance meter. Differential scanning calorimetry (DSC) was also used to examine the enthalpy change accompanying the melting. The capacitance of the fat and oil samples increased with increasing temperature. The temperature dependency curve of capacitance of each sample had a unique inflection point, though similar in its shape in all samples. The change in capacitance was remarkable around the melting point of each sample. The change in capacitance corresponding to temperature change was differentiated by the temperature increment, and the first derivative curve of capacitance thus obtained was quite similar to the DSC curve. Initial, peak and end temperatures of melting were read from the first derivative curve of capacitance and the DSC curve. These melting temperatures obtained from the capacitance measurement was consistent with those from DSC, thus suggesting that the melting temperatures of fats and oils can be determined accurately by measuring capacitance.

(Received Nov. 21, 2001 ; Accepted Jan. 25, 2002)

チョコレート、マーガリン、バターなどは結晶化した油脂を含む代表的な食品である。これらの油脂含有食品では、ある温度で融解することが求められる。例えばチョコレートはカカオバターを主成分とし、カカオバターの口溶けがその美味しさを支配している¹⁾。そのため、カカオバターの結晶制御がチョコレート製造では品質管理のポイントとなっている²⁾。

油脂の融点には、上昇融点、透明融点、ワイリー融点、スリップポイントなどがあり基準油脂分析試験法やAOCS試験法で公定化されている。これらの融点測定法では、肉眼により融点を確認するため、測定結果に誤差が含まれる危険性が常に存在する。また、融点測定法ごとに固有の融点があり、上昇融点と透明融点との間には大きな差があることが知られている³⁾。一方、油脂の融解現象を定量的に測定する方法として、示差走査熱量計(DSC)を使用した熱分析法がある。DSCによる油脂の

融解熱量測定では、DSC曲線とその基線で囲まれる部分の面積(吸熱ピーク面積)が油脂の融解熱量に相当する。従ってDSC曲線に現れる吸熱ピークから融解熱量や融点などの情報が得られる。

ところで、DSC測定では微量(数mg程度)の試料を試料容器(サンプルパン)に封入し、測定を行う。このため、比較的大型の試料を用いる場合、試料の一部を切り取る必要がある。また、装置が大きく、比較的高価であることから、食品の生産ライン上での利用は困難である。そこで本研究では、DSCを使用せずに油脂の融点を測定する新たな方法について検討を行うことにした。

物質の誘電率は、固-液の相変化において、大きく変化することが知られている⁴⁾。本研究では、結晶化した油脂の融解現象を誘電率の測定により捉えることができると考えた。物質の誘電率は平行平板電極内で電気容量を測定することにより測定することができる⁵⁾。電極板

* 広島大学生物生産学部 (〒739-8528 広島県東広島市鏡山1-4-4)

面積 (S) と電極板間距離 (d) が一定である平行平板電極内に物質が挟まっている場合、誘電率 (ϵ) と電気容量 (C) との関係は $C = \epsilon (S/d)$ で表される⁶⁾。従って、平行平板電極の面積と電極板間距離を固定することにより、固体油脂の融解に伴う誘電率の変化を電気容量の変化として測定することができる。電気容量の測定は、比較的安価なキャパシタンスメータにより簡単に計測できるため、食品産業における計測手段としても有効である。そこで本研究では、電気容量測定により油脂の融点測定を試みた。

実験方法

1. 試料

油脂試料として、6種類の食用油脂(オリーブ油、ダイズ油、ナタネ油、ピーナツ油、トウモロコシ油、ゴマ油;片山化学工業)とトリオレイン(ナカライテスク、試薬特級)を使用した。油脂試料を薄膜状に保持する目的で、濾紙(ADVANTEC, 定性濾紙 No. 2)に油脂試料を含浸させたものを(以後、油脂含浸濾紙という)、電気容量測定およびDSC測定に使用した。また、濾紙のみを使用して電気容量測定とDSC測定を行い、 $-160 \sim 30^{\circ}\text{C}$ において濾紙の影響が現れないことを予め確認しておいた。

2. 電気容量測定

濾紙を $32 \text{ mm} \times 32 \text{ mm}$ に切断し、油脂試料を 0.18 g 含浸させた。2枚のステンレス製電極板 ($30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$) で油脂含浸濾紙を挟み、キャパシタンスメータ(日置電気株式会社, LCR3520)を使用して電気容量の測定を行った。電極板とキャパシタンスメータとの接続には、同軸ケーブル(長さ 1 m)を使用した。同軸ケーブルの内部導体と電極板との接合にはステンレス用ハンダを用いた。同軸ケーブルのシールド部はアースに接続した。また、ステンレス製金網を箱型に加工したガード電極 ($60 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$) を作成し、電極板をPTFE製の絶縁シートを介して箱型ガード電極の中に設置し、電極端での漏洩電場の影響を除いた⁷⁾。測定周波数は、最もノイズが少なかった 50 kHz とした。同軸ケーブルおよび電極板の浮遊容量の補正には、キャパシタンスメータの補正機能(開放補正と短絡補正)を利用した。また、基準物質として、PTFE(中興化成工業(株)製, 厚さ: 0.05 mm , 誘電率: 2.1) およびポリエチレン(蝶理(株)製, 厚さ: 0.03 mm , 誘電率: 2.25) を用いて測定装置の検定を行った。

庫内温度を -190°C ~ 室温まで調整可能な自作の恒温

槽を使用し、電極板に挟んだ油脂含浸濾紙を -160°C まで冷却し、約 30 分間 -160°C に保持した。冷却操作終了後、約 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で試料を昇温させながら、 1°C ごとに油脂含浸濾紙の電気容量を測定した。試料温度の測定には、電気容量測定と同一の電極および油脂含浸濾紙を用意し、シート状の熱電対温度計(Tタイプ)を用いて、電気容量測定と同時に、油脂含浸濾紙の中心部分の温度を測定した。

3. DSC 測定

油脂試料の融点測定には、示差走査熱量計(DSC; 理學電機株式会社, DSC-8230)を使用した。油脂含浸濾紙を約 $2.5 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$ に切り取り、アルミューム製のサンプルパンに封入した。リファレンスには、 Al_2O_3 を封入したサンプルパンを使用した。試料およびリファレンスをDSCの炉内にセットし、液体窒素を用いて、炉内温度を -160°C まで冷却し、試料温度を約 30 分間 -160°C に保持した。冷却操作終了後、昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 30°C までDSC測定を行った。

実験結果および考察

1. 食用油脂の電気容量の温度依存性

トリオレインの昇温過程における電気容量の変化を Fig. 1 (a) に示した。また、食用油脂の昇温過程における電気容量の変化の例として、トウモロコシ油とピーナツ油の測定結果を Fig. 2 (a) と Fig. 3 (a) にそれぞれ示した。測定に用いた全ての油脂において、電気容量は温度の上昇と共に大きくなった。電気容量の温度依存性を表す曲線は、全ての油脂において類似した形状であったが、曲線の変曲点は、油脂ごとに異なっていた。また、油脂の融点付近において電気容量の変化が顕著であった。

2. DSC による食用油脂融点の測定

トリオレイン、トウモロコシ油、ピーナツ油の昇温過程におけるDSC曲線を Figs. 1 (b), 2 (b), 3 (b) にそれぞれ示した。トリオレインでは、単一ピークの融解DSC曲線が得られ、融解開始温度(T_i)が -32°C 、融解ピーク温度(T_p)が -14°C 、融解終了温度(T_e)が 7°C であった。トリオレインの融点は結晶多形により異なり、 α で -32°C 、 β' で -12°C 、 β で 5.5°C と報告されている⁸⁾。本研究で測定したトリオレインの融解は、準安定多形の β' 型が大部分を占める結晶の融解を測定したものと考えられる。

食用油脂の融解DSC曲線では、メインピークの前後に複数の微小なピークが現れた。これは、食用油脂がさ

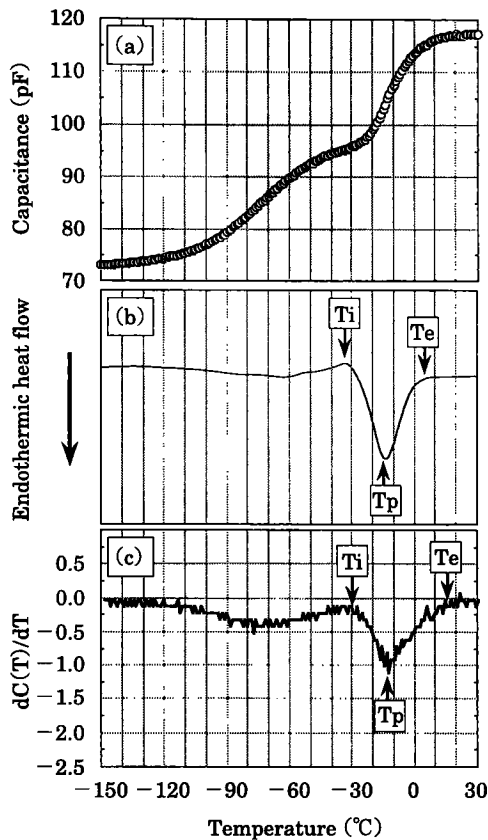


Fig. 1 Melting test of triolein

- (a) Temperature dependence of capacitance.
 (b) DSC thermogram.
 (c) First derivative curve of capacitance.

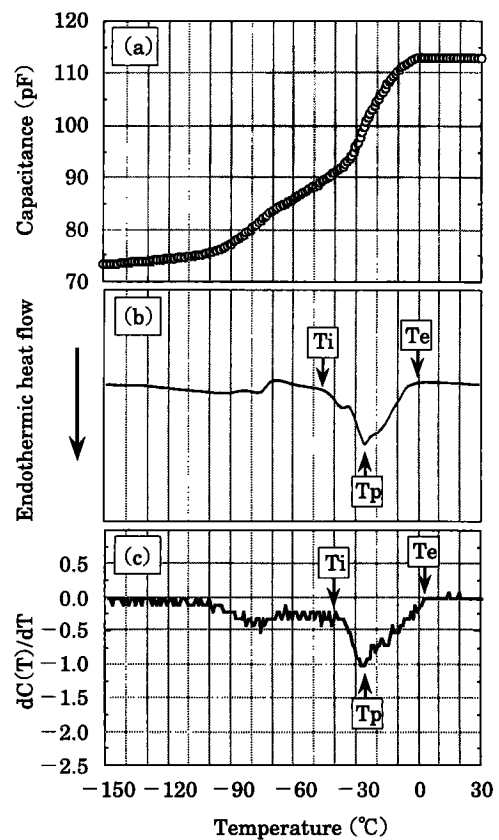


Fig. 2 Melting test of corn oil

- (a) Temperature dependence of capacitance.
 (b) DSC thermogram.
 (c) First derivative curve of capacitance.

さまざまなトリグリセリドの混合物である⁹⁾ことや油脂の多形現象¹⁰⁾に由来すると考えられる。本研究では、複数の融解ピークが存在した場合、最低温側に現れる融解ピークの融解開始温度を融解開始温度 (T_i) とし、メインピークのピーク温度を融解ピーク温度 (T_p)、最も高温側に現れる融解ピークの融解終了温度を融解終了温度 (T_e) とした。トウモロコシ油では、 $T_i = -43^\circ\text{C}$ 、 $T_p = -26^\circ\text{C}$ 、 $T_e = 0^\circ\text{C}$ であった。ピーナツ油では、 $T_i = -37^\circ\text{C}$ 、 $T_p = -18^\circ\text{C}$ 、 $T_e = 16^\circ\text{C}$ であった。

3. 電気容量の温度依存性曲線と DSC 曲線との関係

食用油脂の電気容量の温度依存性曲線 (Fig. 1 (a), 2 (a), 3 (a)) と DSC 曲線 (Fig. 1 (b), 2 (b), 3 (b)) を比較すると、融解温度付近で電気容量の温度依存性曲線が大きく変化していることが分かる。そこで、電気容

量の温度依存性曲線の変曲点を明確にする目的で、温度変化に対する電気容量の変化を温度の増分で微分し、電気容量の一次微分曲線を作成した (Fig. 1 (c), 2 (c), 3 (c))。

電気容量の一次微分曲線と DSC 曲線を比較すると、両者の間に類似性が見られる。特に、融点付近の食用油脂結晶の融解変化に注目すると、メインピークの前後に現れている複数の微小なピークに対応した変化が電気容量の一次微分曲線上にも現れていることが分かる。そこで、DSC 測定と同様に、融解開始温度 (T_i)、融解ピーク温度 (T_p)、融解終了温度 (T_e) を電気容量の一次微分曲線から読み取った。6 種類の食用油脂 (オリーブ油、ダイズ油、ナタネ油、ピーナツ油、トウモロコシ油、ゴマ油) およびトリオレインについて、DSC 測定により得ら

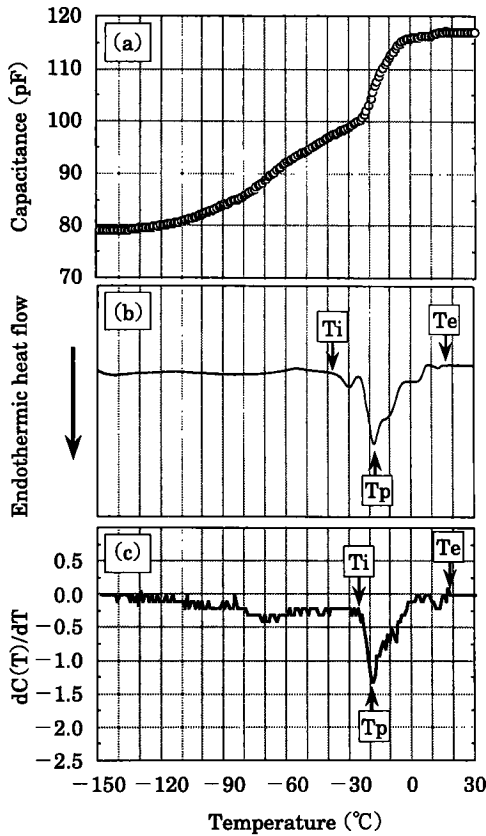


Fig. 3 Melting test of peanut oil
 (a) Temperature dependence of capacitance.
 (b) DSC thermogram.
 (c) First derivative curve of capacitance.

れた融解温度 (Ti, Tp, Te) と電気容量測定により得られた融解温度 (Ti, Tp, Te) との関係を図 4 に示した。電気容量測定により得られた融解温度は DSC 測定により得られた融解温度と良好に一致していた。

ところで、一部の食用油脂では、電気容量測定の融解開始温度が DSC 測定よりも多少高めの値になっていた。この原因としては、DSC 曲線上での融解開始温度の読み取り誤差が考えられる。DSC 曲線において、融解開始温度よりも低温側に僅かな発熱ピークが現れている。これは、非晶質油脂の再結晶化ピークと考えられる。この発熱ピークが融解 (吸熱) ピークと近接している油脂の場合、融解 (吸熱) 開始温度の決定が困難になるため、読み取り誤差が生じる可能性がある。しかし、全体の傾向としては、電気容量測定と DSC 測定の融解温度の誤

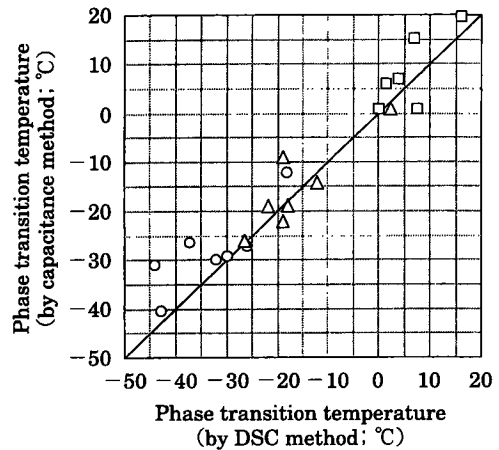


Fig. 4 Comparison of phase transition melting temperatures measured by the capacitance method and the DSC method

- , Initial temperature of melting ;
- △, Peak temperature of melting ;
- , End temperature of melting.

差は僅かであった。以上の結果より、電気容量測定により油脂の融点測定が可能であることが明らかとなった。

要 約

電気容量測定により油脂の融点測定を試みた。油脂試料として、オリーブ油、ダイズ油、なたね油、ピーナツ油、トウモロコシ油、ゴマ油、トリオレインを使用した。油脂試料の融解に伴う電気容量変化をキャパシタンスメータを使用して、 $-160\sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲で測定した。また、DSC を使用して油脂試料の融解に伴う熱量変化を $-160\sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲で測定した。

油脂試料の電気容量は温度の上昇と共に大きくなった。電気容量の温度依存性を表す曲線は、全ての油脂において類似した形状であったが、曲線の変曲点は、油脂ごとに異なっていた。また、油脂の融点付近において電気容量の変化が顕著であった。温度変化に対する電気容量の変化を温度の増分で微分し、電気容量の一次微分曲線を作成した。電気容量の一次微分曲線と DSC 曲線との間には類似性が見られた。電気容量の一次微分曲線と DSC 曲線からそれぞれ、融解開始温度、融解ピーク温度、融解終了温度を読み取った。電気容量測定により得られた融解温度は DSC 測定により得られた融解温度と良好に一致していた。電気容量測定により、油脂の融点測定が可能であることが示唆された。

文 献

- 1) 神戸博太郎・小澤丈夫：新版熱分析（講談社，東京），p. 262（1992）。
 - 2) 小原哲二郎：食用油脂とその加工，（建帛社，東京），p. 132（1981）。
 - 3) 新谷勲：食品油脂の科学，第 2 版，（幸書房，東京），p. 231（1992）。
 - 4) 下沢隆：誘電率の解釈（共立出版東京），p. 18（1967）。
 - 5) A.R. ブライス：高分子の電氣的性質（培風館 東京），p. 69（1982）。
 - 6) 奥澤隆志：電磁気学（近代科学社，東京），p. 30（1993）。
 - 7) 日本化学会：実験化学講座 9 電・磁気，第 4 版（丸善，東京），p. 231（1991）。
 - 8) 日本化学会：化学便覧基礎編第 I 分冊，改定 4 版（丸善，東京），p. 341（1993）。
 - 9) 黒崎富裕・八木和久：油脂化学入門（産業図書，東京），p. 12（1995）。
 - 10) Roos, Y.H.: Phase Transitions in Food (Academic Press, San Diego), p. 142(1995).
(平成 13 年 11 月 21 日受付，平成 14 年 1 月 25 日受理)
-