報 文

ボーマー数について (第3報)

アセトン法とエーテル法の比較

今村 正男・新谷 勲・木下 葉子・松本 太郎*

全日本マーガリン協会 (東京都中央区日本橋浜町 3-30)

*日本大学理工学部 (東京都千代田区神田駿河台)

Study on the Bömer Number. III.

Comparison of Acetone Method and Ether Method

Masao IMAMURA, Isao NIYA, Yōko KINOSHITA and Tarō MATSUMOTO

Japan Margarine & Shortening Makers Association (Foundation)

(30, Nihonbashi Hamachō 3 Chōme, Chūō-ku Tōkyō)

Faculty of Science & Engineering, Nihon University

(Surugadai-Kanda, Chiyoda-ku, Tōkyō)

Acetone method was compared with ether method in measuring Bömer numbers of pure lard and lard mixtures with beef tallow or horse fat, and was also discussed about its after treatment. In case of ether method, the direct washing of precipitated glyceride by ether was tried as a simple and convenient method. In this modified method, 50 g of sample fat in a cylinder was agitated with 200 ml of ether at 15°C for 1 hr, and its precipitate separated was shaken with 50 ml of ether at 15°C and was filtered. After that, the precipitate was washed 3 times with each 50 ml of ether at 15°C.

1) Both melting points of glyceride (S_g) and fatty acid (S_f) showed higher in the ether method. Consequently, the mean values of Bömer numbers were also higher by 0.25 with abdominal fat and by 0.56 with back fat in the ether method. Presence of another animal fat gave larger difference in the Bömer number than that of pure lard, and the difference of lard mixture containing 20% of beef fat was very remarkable, being 1.12 of its difference. When the content of another animal fat was 40%, the difference came to be smaller, and the same tendency was observed in lard mixtures containing 20% or 40% of horse fat.

2) The crystals of glyceride precipitated from acetone consist of coarse granules while those from ether is extremely fine. In the latter case, the iodine value came to be low since the crystals are washed thoroughly, and the standard deviations (σ) of the measured values are very smaller.

3) Time required for the measurement is far more faster in the ether method, but when a larger amount of glyceride is precipitated, its washing came to be difficult.

4) When recrystallization is repeated in the acetone method, unsaturated glycerides are removed, and the values of (S_g) and (S_f) become higher but the difference of melting point (S_g-S_f) becomes smaller, and the Bömer number come to be low. If recrystallization is repeated twice, the Bömer number becomes slightly higher, but the value is lower than that from ether method. The standard deviations of the measured values come to be very small by recrystallization.

1 緒 言

著者¹⁾らはさきに豚脂に他獣脂および硬化豚脂を混入した場合のボーマー数の変化を調べた。また国産純豚脂 10 数試料の品種、産地、部位²⁾による差異についても

検討したが、その中の非常に高数値を示すものがモノ不飽和グリセリドおよびステアロジパルミチンの含有によることを明らかにした。

これらの検討はいずれも日本農林規格法 (JAS)³⁾により行なったものであるが、また R.H. Kerr⁴⁾の研究

に基づく A.O.C.S. 法⁵⁾もアセトンを使用している。一方古く A. Bömer⁶⁾の発表した“豚脂中の牛脂の検出法”はエーテルが使用されており、それ以来西欧ではほとんどこのエーテル法が行なわれている^{7)~10)}。エーテル法には D.G.F. 法(洗浄することなく再結晶を繰り返す)と R.Z.S. 法(洗浄し再結晶する)がある。今回はこれらの方法を変形して大体同じ結果が得られると考えられ、操作の簡便な方法を用いて測定し、アセトン法との比較検討をし、さらにアセトン法についても検討を加えた。

2 試 料

使用豚脂は茨城産 Middle Yorkshire 種の腹部脂肪と背部脂肪(Lard I)および埼玉産 Middle Yorkshire の豚脂(背部、腹部の脂肪)(Lard II)で前報^{1),2)}同様に処理して得た。また牛脂、馬脂も同様の処理で取得した。上記豚脂にそれぞれ 20% および 40% 混入して試料とした。これらの性状は Table-1 に示すとおりである。

3 実験方法

アセトン法は日本農林規格³⁾により行なった。エーテルを使用する D.G.F. 法は A. Bömer⁶⁾の行なった方法で、試料 50 g に 50 ml のエーテルを加え、15°C に 1 hr 放置し得られた結晶に 50 ml のエーテルを加えて S_g が 61~65°C になるまで再結晶を繰り返す。また R.Z.S. (Rijkszuivels-tation) 法は 25 g の試料にエーテル 25 ml を加え 15°C に 1 hr 放置、得られた結晶を 5 ml のエーテルで 3 回洗浄し、さらにエーテルを加えて 15 min 放置、口過後同様の洗浄を行なう。

今回の実験では、大体同程度の結晶を得、しかも結晶化は 1 回にとどめるためエーテルの量を多くし、得られた結晶の洗浄も十分に行なう方法を用いた。この方法は結晶化一回、洗浄する点ではアセトン法に似ている。

すなわち試料 50 g をメスシリンダーにとり 15±2°C のエーテルを 200 ml の目盛りまで加え、15±2°C の水浴中でときどきガラス棒によってかくはんしながら 1 hr 放置する。後傾写法で液体部を除き 15±2°C のエーテル 50 ml を加えてよく振とうした後目皿漏斗で口過して得られたグリセリドを 15°C のエーテル 40 ml で 3 回洗浄する。ついで得られたグリセリドを 30~40°C の空気浴中で約 1 hr 放置乾燥した後融点(S_g)を測定し、さらに $N/2$

Table-1 Properties of the samples.

	mp (°C)*	S.V.	I.V.	Th.V.	A.V.	P.O.V. (m eq/kg)
Lard I (abdominal)	45.3	197.5	54.0	44.7	0.22	2.09
Lard I (back)	30.9	197.4	61.3	51.8	0.17	2.95
Lard II	38.2	196.6	62.1	49.8	1.27	1.07
Beef tallow	47.9	195.1	28.1	26.3	0.80	0.79
Horse fat	13.6	197.9	94.7	65.3	4.18	1.40

* Softening point

-アルコールカリ液でケン化し、酸分解して得られた混合脂肪酸の融点(S_f)を測定して $S_g + 2(S_g - S_f)$ の式からボーマー数を求めた。そのほか mp(上昇法), S.V., I.V. (Wijs 法), Th.V., A.V., P.O.V. の測定は基準油脂分析、試験法¹¹⁾によった。

4 実験結果および考察

豚脂に牛脂および馬脂を 40% 混入したものについては同一試料について 5 回、ほかはいずれも 10 回測定を

Table-2 Bömer numbers by acetone method.

		S_g	S_f	Bömer number	Yield of the glyceride (%)	I.V. of the glyceride
Lard I (abdominal)	$\bar{x}$	64.64	58.49	76.96	6.31	3.93
	σ	0.17	0.15	0.30	0.36	0.28
Lard I (back)	$\bar{x}$	65.47	59.64	77.13	1.60	3.40
	σ	0.12	0.11	0.42	0.18	0.37
Lard II 80% Beef tallow 20%	$\bar{x}$	62.19	59.08	68.41	5.84	3.57
	σ	0.36	0.50	0.42	0.41	0.31
Lard II 60% Beef tallow 40%	$\bar{x}$	61.60	59.60	65.84	9.00	4.22
	σ	3.17	0.26	1.39	0.31	0.34
Lard II 80% Horse fat 20%	$\bar{x}$	64.68	59.01	76.05	1.61	
	σ	0.17	0.41	0.69	0.39	
Lard II 60% Horse fat 40%	$\bar{x}$	64.30	58.66	75.58	1.08	
	σ	0.26	0.24	0.70	0.70	

Table-3 Bömer numbers by ether method (modified method).

		S_g	S_f	Bömer number	Difference (ether- acetone)	Yield of the glyceride (%)	I.V. of the glyceride
Lard I (abdominal)	$\bar{x}$	66.19	60.67	77.21	+0.25	4.49	0.79
	σ	0.16	0.79	0.29		0.27	0.08
Lard I (back)	$\bar{x}$	66.25	60.53	77.69	+0.56	1.48	0.74
	σ	0.07	0.56	0.33		0.10	0.03
Lard II 80% Beef tallow 20%	$\bar{x}$	63.47	60.44	69.53	+1.12	3.81	1.22
	σ	0.14	0.10	0.26		0.28	0.09
Lard II 60% Beef tallow 40%	$\bar{x}$	62.20	60.04	66.52	+0.68	8.23	1.40
	σ	0.17	0.24	0.48		1.36	0.10
Lard II 80% Horse fat 20%	$\bar{x}$	65.56	60.00	76.74	+0.69	1.35	
	σ	0.20	0.32	0.46		0.47	
Lard II 60% Horse fat 40%	$\bar{x}$	65.32	59.78	76.40	+0.82	0.62	
	σ	0.14	0.14	0.14		0.04	

行ないそれらをまとめて平均値 ($\bar{x}$) および標準偏差 (σ) を計算して **Table-2** アセトン法 (JAS), **Table-3** エーテル法とした。

4.1 エーテル法, アセトン法の比較

F.D. Tollenaar¹²⁾ はアセトン法とエーテル R.Z.S. 法ではあまり大差ないが, D.G.F. 法は幾分高い値を示し, その差は 1~4 の間が最も多いと述べている。著者らの方法による測定結果は **Table-2, 3** にみるようにアセトン法より 0.5~1 程度高い値を示している。

4.1.1 腹, 背部脂肪の場合 Sg, Sf ともエーテル法による方が高くボーマー数の差は平均で 0.25, 0.56 であった。エーテルからの析出グリセリドは粉末状で結晶が細かいのに反し, アセトンからのそれは粒状のものが多く収量も多い。ヨウ素価はエーテル法のものでは 1 以下を示すのに対し, アセトン法の高値を示すのでモノ不飽和グリセリドを相当 (10~15%) 含んでいる。この点については前報²⁾ において報告した。またエーテル法では Sg が比較的高く, したがってボーマー数としても高い値を示すが融点差 ($Sg-Sf$) としてはややアセトン法が大きい。

異種脂肪混入のものは純豚脂の場合より差が大きい。特に牛脂 20% 混入したものは両方法によるボーマー数の差は 1.12 もあるが, 40% ではその差が少なくなっている。これもトリグリセリドの種類によるエーテルとアセトンに対する溶解選択性の差によると考えられる。馬脂を混入してもアセトン法による, ボーマー数には影響しないことは前報と同じ傾向であるがエーテル法でも同様に影響はないがアセトン法よりさらに析出グリセリドの収量は減じ, やや高いボーマー数を示している。

4.1.2 測定値のバラツキについてはアセトン法が大きい。特に牛脂 40% 混入したものは標準偏差 (σ) 1.39 と大きい。これは **Table-2** にみるようにグリセリドの収量も多く結晶の粒子もあらため洗浄が十分でなく, またヨウ素価も大きいのも原因とみられる。エーテル法ではグリセリド収量は比較的多いにもかかわらずそのヨウ素価は低く, σ も小さい。グリセリドの収量とそのヨウ素価 Sg, Sf とも全般にエーテル法がバラツキが少ない。

測定に要する時間はエーテル法がアセトン法よりはるかに迅速でアセトン法が 25~30 hr 要するのに対しエーテル法は 5~6 hr で足りる。エーテル法がバラツキも少

Table-4 Effect on Bömer numbers of Lard II by washing and recrystallization.

		Sg	Sf	$Sg-Sf$	Bömer number	Yield of the glyceride (%)	I.V. of the glyceride
Washing (once)	$\bar{x}$	64.54	57.82	6.72	77.98	3.58	4.40
	σ	0.15	0.21		0.72	0.13	0.06
Washing (5 times)	$\bar{x}$	65.00	59.32	5.68	76.36	3.32	3.86
	σ	0.11	0.04		0.34	0.12	0.16
Washing (5 times) and once recrystallization	$\bar{x}$	65.38	60.28	5.10	75.58	3.12	0.94
	σ	0.07	0.13		0.17	0.24	0.05
Washing (5 times) and twice recrystallization	$\bar{x}$	65.82	60.88	4.94	75.70	2.72	0.30
	σ	0.07	0.16		0.26	0.07	0.20
Ether method	$\bar{x}$	65.74	60.22	5.52	76.78	2.80	0.84
	σ	0.10	0.10		0.17	0.22	0.27

Table-5 Effect on Bömer number of the Lard II mixed with 20% Beef tallow by washing and recrystallization.

		Sg	Sf	$Sg-Sf$	Bömer number	Yield of the glyceride (%)	I.V. of the glyceride
Washing (once)	$\bar{x}$	61.94	58.58	3.36	68.66	7.48	4.84
	σ	0.10	0.30		0.38	0.12	0.60
Washing (5 times)	$\bar{x}$	62.06	58.88	3.18	68.42	7.14	4.14
	σ	0.10	0.08		0.35	0.02	0.10
Washing (5 times) and once recrystallization	$\bar{x}$	62.58	59.66	2.92	68.40	5.46	1.38
	σ	0.08	0.08		0.29	0.03	0.02
Washing (5 times) and twice recrystallization	$\bar{x}$	63.14	60.26	2.88	68.90	4.88	0.94
	σ	0.08	0.10		0.09	0.15	0.03
Ether method	$\bar{x}$	63.47	60.44	3.03	69.53	3.81	1.22
	σ	0.14	0.10		0.26	0.28	0.09

なくかつ迅速に行ないうる点でアセトン法よりすぐれている。しかし一面析出グリセリドの収量が多い場合結晶の粒子が細かいので 15°C に保たれた状態での洗浄に困難な場合があるので牛脂など多量に含まれたものには好ましくない。

4.2 アセトン法における洗浄, 再結晶の影響

アセトン法の析出グリセリドは不飽和グリセリドを含むことがあるためバラツキ多く一定した値を得ることができにくいとも考えられるので, さらにそのグリセリドの洗浄および再結晶を続行した場合とボーマー数の関係について検討した。すなわちアセトンから析出したグリセリドを 40 ml のアセトンで 1 回および 5 回洗浄したもの, 5 回洗浄した後さらに 100 ml のアセトンに溶解し 30±2°C で 1 hr 放置し, 析出するグリセリドを皿漏斗で別し, 40 ml のアセトンで 4 回洗浄したもの, さらにもう 1 回 100 ml のアセトンから同様にして再結晶させ 40 ml のアセトンで 4 回洗浄したものについてボーマー数などの比較を行なった。

いずれも同一試料について 5 回測定して $\bar{x}, \sigma$ を算出し **Table-4** 豚脂, **Table-5** 20% 牛脂混入豚脂とした。

4・2・1 S_g, S_f と **Table-4, 5** にみるようにアセトン法 (JAS) よりも高くなっており 1 回洗浄と 2 回再結晶の差は S_g で $1.2\sim 1.3^\circ\text{C}$ であるが S_f では豚脂 3.06°C , 20% 牛脂混入 1.68°C と大きい。したがって融点差は少なくなるため結果的には 1 回再結晶まではボーマー数が低くなっている。しかし 2 回再結晶すると高くなる。しかしいずれもエーテル法より低い。

4・2・2 まず初めに析出グリセリドの収量およびそのヨウ素価も低くなる。特に再結晶を 1 回すると顕著にヨウ素価は小さくなりエーテル法のそれと大体一致する。1 回再結晶と 2 回再結晶の際の母液から得たグリセリドのヨウ素価は豚脂の場合 7.2, 2.8, また 20% 牛脂混入のもので 8.3, 3.2 を示すことから再結晶を行なうことによってほとんど大部分の不飽和グリセリドを除くことができる。

4・2・3 バラツキは洗浄, 再結晶によってしだいに小さくなる傾向を示し, 1 回再結晶することによって大体エーテル法の σ と一致する。アセトン法も再結晶を 1~2 回行なうことによってバラツキのもととなる不飽和グリセリドを除くことができるが, しかしボーマー数としてはエーテル法より低い値を示すことからやはりグリセリドの種類による選択性の差からくるものと考えられる。

5 総 括

純豚脂および牛脂, 馬脂を配合した豚脂を用いて, ボーマー数測定のアセトン法とエーテル法について比較検討し, ついでアセトン法について後続処理の検討をした。エーテル法としては比較的操作簡便な変法として析出グリセリドを直ちに洗浄する方法を用いた。

- 1) グリセリド融点 (S_g), 脂肪酸融点 (S_f) ともエーテル法が高く, したがってボーマー数もエーテル法が平均値で腹部脂肪 0.25, 背部 0.56 高い。
- 2) 異種脂肪を混入したものはボーマー数が純豚脂よ

りもエーテル法とアセトン法との差が大きく, 特に牛脂 20% 含むものは顕著で 1.12 の差があった。しかも 40% 混入したものは差が少なくなり馬脂 20%, 40% 含むものも同様の傾向を示した。

- 3) アセトンからの析出グリセリドの結晶は粒子があらいがエーテルのそれは非常に細かいため結晶の洗浄が十分でヨウ素価も低くバラツキ (σ) もはるかに少ない。
- 4) 測定所要時間はエーテル法がはるかに速いが析出グリセリドの多いものは洗浄が困難である。
- 5) アセトン法もさらに再結晶を続行すると不飽和グリセリドが除かれて S_g, S_f とともに高くなるが融点差 (S_g-S_f) が少なくなりボーマー数としては低くなる。しかし 2 回行なうと幾分高くなるがやはりエーテル法より低い。また再結晶によって測定値のバラツキも非常に少なくなる。(昭和39年12月15日受理)

文 献

- 1) 新谷, 高木, 松本, 油化学, **13**, 599-602 (1964)
- 2) 今村, 新谷, 高木, 松本, 油化学投稿中
- 3) 農林省農林経済局, “日本農林規格”, p. 116 (1961) 日本食糧新聞社
- 4) R.H. Kerr, *J. Asso. off agric. chemists*, **3**, 432 (1920); *C.A.*, **14**, 3284 (1920)
- 5) A.O.C.S., Official Method, Cb 5-40 (1950)
- 6) A. Bömer, *Z. Unters Nahrungs- μ . Genussmittel*, **26**, 559 (1913); *C.A.*, **8**, 1174 (1914)
- 7) H. Sprinkmeyer, A. Diedrichs, *Z. Unters Nahrungs- μ . Genussmittel*, **30**, 59 (1915); *C.A.*, **8**, 3207 (1914)
- 8) H. Jesser, *Z. Angew. chem.*, **39**, 1551 (1926)
- 9) J. Rühle, F. Bengen, J. Werwerinke, *Z. Unters Nahrungs- μ . Genussmittel*, **30**, 59 (1915)
- 10) J.B. Roos, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **64**, 6 (1962)
- 11) 日本油化学協会, “基準油脂分析, 試験法” (1956) 理化書院
- 12) F.D. Tollenaar, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **64**, 303 (1962)

“大豆レシチン” 中のリン脂質諸成分の定量

中尾典子・江井 仁・太田 静行

味の素 KK 中央研究所食品研究部 (川崎市鈴木町)

Analysis of Individual Phosphatides in Commercial “Lecithin”

Noriko NAKAO, Hitoshi ENEI and Shizuyuki ÔTA

Food Research Division, Central Research Laboratories, Ajinomoto Co., Inc.

(Suzuki-chō, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken)

Several methods for the quantitative analysis of phospholipids in commercial soybean lecithin were compared. Analytical methods examined were as follows; Hanahan method based on silicic