報 文

ボーマー数について(第7報)

析出グリセリドの示差熱分析

今村正男*・新谷 勲*・丸山武紀*・松本太郎**

* 財団法人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. VII.

Differential Thermal Analysis of Crystallized Glycerides

Masao IMAMURA*, Isao NIIYA*, Takenori MARUYAMA* and Tarō MATSUMOTO**

* Japan Margarine & Shortening Makers Association Foundation (30, Nihonbashi Hamachō, 3 Chōme, Chūō-ku, Tokyo)

** Faculty of Science & Engineering, Nihon University (Surugadai-Kanda, Chiyoda-ku Tokyo)

For the purpose of detecting foreign fats in lard, differential thermal analysis of crystallized glycerides from acetone by the Bömer method was carried out.

1) The DTA curve of the crystallized glyceride itself by the dilution method showed each one fusion peak at 63~65°C for lard, at 58~60°C for beef tallow, at 60°C for mutton tallow, and at 59°C for hardened lard. It is impossible to judge the mixing ratio from this point alone.

2) The crystallized glyceride was melted, cooled rapidly, and then heat-treated at 18°C. By doing this treatment, lard showed three endothermic peaks at 48, 55, and 66°C, and one exothermic peak at 58°C. Beef tallow showed a large endothermic peak at 61°C and a small exothermic peak at 47°C, exhibiting a DTA curve entirely different from that of lard.

Mutton tallow showed a curve quite similar to that of beef tallow, and hardened lard showed two endothermic peaks, a gentle slope peak at 44°C and a sharpe one at 56°C, and one exothermic peak at 47°C. There could be seen no any change of these peaks according to the duration of heat-treatment.

3) Presence of more than 10% of beef tallow in lard can be detected from changes in DTA curve and, further, estimation of the mixing ratio is believed possible from the characteristics of the curve in the rough mixing range of 10~60%.

4) Presence of 10~80% of hardened lard in the lard makes difficult the judgement, whether the foreign fat is beef tallow or hardened lard, from only result of Bömer number. Whereas it is believed possible to estimate the rough mixing ratio from DTA curve.

1 緒 言

豚脂の純度を判定する方法として Bömer 数¹⁾が昔から用いられているが、これ自体バラツクため直接法として脂肪酸組成による方法^{2)~6)}がある。

豚脂と牛脂のグリセリド組成の差については多くの文献^{7)~10)}があるが、異種脂肪の検出には適用できない。著者らは前報¹¹⁾でX-線回折による長面間隔を測定することによって牛脂、馬脂の場合5~10%混入でも検出できると報告した。一方示差熱分析による方法¹²⁾はあまり報

告されていないが今回は異種脂肪の検出を目的として Bömer 法による析出グリセリドについて検討を行なったので報告する。

2 試料および実験方法

2.1 試 料

試料に用いた脂肪は前報¹³⁾のものから豚脂背部脂肪 5, 腹部脂肪 6, 計 11 種類, 異種脂肪として牛脂 5, 羊脂 1, 硬化豚脂 1, 計 7 種類 (Table-1) で, 試料としてはいずれも Bömer 法によりアセトンから析出したグ

リセリド（以下析出グリセリドとする）である。

混合試料も前報で使用したもので、標準豚脂として千葉県および北海道産ミドルヨークシャー種の背部と腹部脂肪を等量にまぜたものに牛脂（群馬県産ホルスタイン種）および硬化豚脂をそれぞれ 5, 10, 20, 40, 60, 80 % の割合で配合したものの析出グリセリドを用いた。

2.2 示差熱分析法

析出グリセリド（未処理）の示差熱分析（DTA）は試料約 30 mg を α - Al_2O_3 約 150 mg と均一に混合したのち試料セルに入れるいわゆる希釈法を用い、後述の条件によって行なった。

結晶変態の差による DTA は試料約 200 mg を 80°C で融解したのち 0°C（氷上）5 min で急冷し、18°C に 10, 30 および 60 min の熱処理（tempering）してから行なった。混合試料も 18°C, 60 min で熱処理したものについて行なった。なお装置は理学電機製連続高低温型示差熱分析装置を用い、基準物質は α - Al_2O_3 、感度は $\pm 100 \mu\text{V}$ フルスケール、昇温速度はあらかじめ 1, 3, 5°C/min で行なったところ 3°C/min の分離能が良好なため本研究ではすべて 3°C/min で室温により行なった。

DTA 曲線における温度の求め方およびデータの表示方法にはいくつかの方法があり、それぞれ一長一短があるが現在その求め方および表示方法は統一されていない¹⁴⁾。本研究ではピーク温度の方が読みやすいことと、従来この方法で表示されている例が多いことから吸熱ピーク温度を B, E, H, 発熱ピーク温度を L で表わした（Fig.-1）。

ピーク面積の算出法は図上解析から求めた。すなわち

Fig.-1 DTA curve.

Table-1 Characteristics of sample.

	Sample numbers	mp (°C)	I.V.	S.V.	A.V.	P.O.V.
Back lard	5	39.2~30.7	73.5~64.2	196.7~195.8	0.90~0.32	1.10~0.76
Abdominal lard	6	46.1~40.8	60.8~53.7	196.7~194.0	0.86~0.79	1.95~1.02
Beef tallow	5	46.1~40.3	45.6~38.8	199.4~195.5	1.51~1.09	1.31~0.18
Mutton tallow	1	44.3	46.5	194.8	1.54	0.75
Hardened lard	1	41.6	48.1	197.0	0.09	0.54

Fig.-1 に示すような DTA 曲線が横軸に一致する融解線 JK を低温領域へ延長し、この直線を基線としそれぞれのピーク面積 B ピーク (A, B, C, D), E ピーク (D, C, E, F) および H ピーク (G, H, I) として求めた。

試料の特数などの性状は基準油脂分析試験法¹⁵⁾により Bömer 数は日本農林規格法¹⁶⁾によった。

3 結果および考察

3.1 未処理グリセリドの DTA

析出グリセリドの希釈法による DTA 曲線は Fig.-2 に示すとおり豚脂は 63~65°C に 1 個の融解ピークを示した。析出グリセリドの透明融点 (S_g) の高い試料は融解ピーク温度もやや高い傾向を示すが各試料間に顕著な差異はみられなかった。Bömer 数 80.0 と最高値を示した試料のピーク温度は 64.6°C, 最低値 74.1 のものは 64°C を示し、したがって Bömer 数に差があっても DTA の融解ピーク温度には差はみられなかった。

牛脂の場合は 58~60°C に融解ピークを 1 個示し、豚脂同様試料間の差はみられなかった。また羊脂は 60°C, 硬化豚脂は 59°C にそれぞれ 1 個ずつの融解ピークを示した。

Fig.-2 DTA curve of crystallized glyceride from acetone by Bömer method.

ついで異種脂肪混合物からの析出グリセリド DTA 曲線は純粋試料と同様吸熱ピーク 1 個のみを示し、融解ピーク温度は異種脂肪混入割合の増加に従い降下するが

Fig.-3 に示すように牛脂、硬化豚脂のいずれの場合も混入量の増加に従ってピーク温度は低くなるが、降下幅が狭いためこれからその混入割合を判定することは困難である。

馬脂の場合は Fig.-3 にみるようにほとんど変化がない。これは馬脂に高融点グリセリドがほとんどない

Fig.-3 Change of DTA peak temperature of crystallized glyceride at mixing foreign fat on lard.

ので、主成分の豚脂析出グリセリドにあまり影響がないためである¹⁷⁾。

3.2 熱処理グリセリドの DTA

3.2.1 熱処理の影響

析出グリセリドはいずれも β 型の変態を示す。この状態では前述のとおり、種別間に差がほとんどみられなかった。

一般にグリセリドは、一度融解して固化すると熱処理条件によっては多形の変態があり、グリセリドの種類によって相異のあることは融点および X-線回折による多くの報告^{18)~22)}がある。著者らも前報¹³⁾において X-線による側面間隔を測定したところ、豚脂析出グリセリドは β 型の変態になるのに 9 min, 牛脂析出グリセリドでは 81 min でかなりの差のあることを認めた。

したがって熱処理条件による結晶変態の変化が DTA 曲線の差となって現われることが予想される。そこで試料を 80°C で溶解し、0°C で 5 min 急冷固化後 18°C で熱処理したところ Table-2 および Fig.-4 に示すとおり豚脂析出グリセリドでは 3 個の吸熱ピークと 1 個の発熱ピークを示し、しかも熱処理時間による差がほとんど認められなかった。

牛脂は Fig.-4 にみるように豚脂とはまったく異なり、61°C に大きな吸熱ピークを 1 個示すのみで 47°C に小さい発熱ピークを示す。また豚脂同様 Table-2 に示すとおり熱処理時間の影響がほとんど認められない。硬化豚脂は 44°C にゆるやかなそして 56°C に鋭い吸熱ピークを示し、47°C に発熱ピーク 1 個を示す。

羊脂は脂肪酸組成も牛脂に類似しており、しかも豚脂に混入された場合 Bömer 数も直線的に低くなり、牛脂との区別はつけないと報告¹⁷⁾したが DTA 曲線も Fig.-4 にみるように牛脂ときわめて類似したカーブを示し、大きな差は認められない。そしていずれも豚脂同様熱処理時間による差は現われない。

3.2.2 Bömer 数との関連

純豚脂析出グリセリドの DTA 結果は Table-3 に示すとおりで、ピークの数およびピーク温度とも同種間の差は認められない。ピークの高さもほとんど差がないが、

Fig.-4 DTA curve of crystallized glyceride, melted at 80°C, cooled at 0°C during 5 min and chilled at 18°C for 60 min.

Table-2 DTA peak temperature of crystallized glyceride (°C).

Peak Tempering time at 18°C(min)	Abdominal lard				Beef tallow	
	a	b	c	d	e	f
5	48.3	56.0	66.5	59.3	60.5	47.3
15	48.5	56.0	66.5	59.3	61.0	47.7
30	48.3	55.5	66.0	58.0	61.0	47.7
60	48.3	54.5	65.3	57.7	61.7	47.0

Pretreatment; melted at 80°C and cooled at 0°C during 5 min.

Fig.-5 に示すとおり背部脂肪と腹部脂肪では、一部例外を除いて a と b の高さが逆になっている。面積比は背部脂肪で a/b1.6, 腹部脂肪 0.9 である (Table-3)。

DTA と Bömer 数との関連は、Table-3 に示すように一番大きい c ピークの示す温度の高いものは Bömer 数も大きい値を示す傾向にあり、c ピークの温度とグリセリドの融点 (S_g) とは大体対応している。

純豚脂の Bömer 数自体相当範囲^{23), 24)}があり、測定法によっても多少の差がある^{25), 26)}。前報¹³⁾ではその原因を調べ、析出グリセリドの脂肪酸組成がパルミトジステアリン以外のグリセリド組成にかなり差のあることを報

Table-3 Comparison of DTA curve and Bömer number.

Pretreatment; melted at 80°C and cooled at 0°C during 5 min.
Tempering; 18°C during 60 min.

Crystallized glyceride	¹⁸⁾ <i>S_g</i>	¹⁸⁾ B.N.	Peak temp. (°C)				Area rate of peak			
			a	b	c	d	a	b	c	
Back lard No. 1	64.9	76.1	47.3	53.0	65.7	55.5	1.2	1	5.7	
" 2	64.8	75.6	48.0	54.0	66.5	56.7	1.7	1	5.3	
" 3	64.8	75.4	46.0	52.0	66.0	54.0	1.7	1	5.6	
" 4	64.3	74.1	46.0	51.5	65.0	54.0	0.6	1	30.6	
" 5	64.3	74.5	47.0	52.7	65.0	54.5	2.8	1	12.6	
" $\bar{x}$	64.6	75.1	46.9	52.6	65.6	54.9	1.6	1	12.0	
Abdominal lard	1	65.1	76.5	48.3	54.5	65.3	56.7	0.8	1	5.0
" 2	64.2	74.0	47.0	53.0	65.0	55.5	1.2	1	8.7	
" 3	64.4	74.6	47.0	54.0	65.0	55.5	0.9	1	3.5	
" 4	64.4	75.8	48.0	54.7	65.0	57.0	0.9	1	3.9	
" 5	64.7	76.7	46.0	52.7	66.5	55.5	1.0	1	9.7	
" 9	65.0	80.0	44.0	51.5	66.0	53.5	0.3	1	13.0	
" $\bar{x}$	64.6	76.3	46.7	53.4	65.5	55.6	0.9	1	7.3	

B.N. : Bömer number = $S_g + 2(S_g - S_f)$

S_g : Melting point of glycerides

S_f : Melting point of fatty acid

Fig.-5 DTA curve of crystallized glyceride, melted at 80°C, cooled at 0°C during 5 min and chilled at 18°C for 60 min.

告した。本研究でもモノ不飽和グリセリドの比較的多い No. 4 背部, No. 9 腹部脂肪は a ピークが小さい。しかも No. 9 はステアロジパルミチンの量も多く、見かけ上の Bömer 数が大きい c ピークに比べて a, b ともに非常に小さく、またそれらの示す温度も低く、とくに a は 44.0°C である。しかしほかはとくにこれといった関連は見いだすことができなかった。これは Bömer 数の測定法自体に問題があり、パラツキかつ再現性が悪いためかもしれない。

3.3 異種脂肪検出への応用

3.3.1 熱処理条件

豚脂に牛脂が 5, 10 および 20% 混入された試料からの析出グリセリドは **Fig.-6** に示すように吸熱、発熱ピークの温度に変化はみられないが、熱処理時間の増加に従い DTA 曲線にはかなりの変化がみられる。しかも混入量の少ないほど時間による変化が急激で 5% 混入された場合 18°C, 10 min 熱処理では発熱ピークがみられないが、60 min では明らかに豚脂の特徴である発熱ピーク d が認められる。これは多形の転移が急速に起こると考えられる。しかし 20% 混入試料からの析出グリセリドは変化が少なく、60 min 以後はその変化が緩慢になり、40% 以上では熱処理時間による影響がほとんどなくなる。

純豚脂では熱処理条件により DTA 曲線はほとんど変わらなかったが、多形の転移速度の異なる牛脂が混入された場合熱処理時間によって著しく変化する。しかも混入量が少ないほどその変化が鋭敏なため、熱処理条件は厳密にしなければならないが、60 min 以上ではほとんど変化がみられないことから処理時間は長いほどよい。したがって以後の測定は溶融後 0°C で急冷し、18°C で 60 min 処理して DTA 曲線の比較を行なった。

Table-4 Comparison of DTA curve and Bömer number.

Pretreatment; melted at 80°C and cooled at 0°C during 5 min.

Tempering; 18°C during 60 min.

	S_g	Bömer number	DTA			
			Endo-peak (°C)			Exo-peak (°C)
Lard	65.2	76.2	48	55	66	58
Beef tallow 5(%)	64.4	75.1	47	55	65.5	57
" 5*			47	55	65.5	
" 10	64.0	73.7	48	55.5	65	
" 20	63.9	71.9	47	58	63	
" 40	62.7	69.9	46	60.5		49.5
" 60	61.0	67.6	45	60.5		48
" 80	60.0	66.2	60.5			48
" 100	58.4	64.0	61			47
Hardenad lard 10(%)	63.0	71.9	46	55	65	
" 20	62.4	70.4	46	55	63	
" 40	61.3	67.7	45	55.5	62	47
" 60	60.4	67.4	41	54.5	58	45
" 80	59.9	66.3	31 ~40**	54.5		45
" 100	59.5	65.7	43.5	55.5		47

* 18°C 10 min

** Shoulder (**Fig.-8**)

Fig.-6 Influence of tempering time at DTA curve (pretreating : melted, cooled 0°C 5 min).

3.3.2 牛脂混入試料析出グリセリド

Fig.-7 に示すとおり、5% 混入の場合純豚脂の DTA 曲線ときわめて類似しており、吸熱、発熱ピークの数およびピーク温度は変わらないが、豚脂の特徴である吸熱ピーク c および発熱ピーク d が小さくなっている。10% 混入すると 3 個の吸熱ピークを示すのみで発熱ピークは認められない。20% の混入では 3 個の吸熱ピークを示すが、ピークの大きさ、温度は 5、10% の場合とは著しく異なる。40 および 60% 混入の場合は 45~46°C に非常に小さく、また 60.5°C に大きな吸熱ピークを示し、牛脂の特徴である 48~49°C に発熱ピーク 1 個を示すのときわめて類似しており 80% ではもう 100% 牛脂の場合と変わらず、吸熱ピークは 1 個のみとなる。

この結果、牛脂を 10% 以上混入すれば DTA 曲線の変化から判定が可能であり、しかも 10~60 の範囲内では曲線の特徴から大体の混入割合も推定できる。析出グリセリドの融点は、Table-4 に示すように牛脂混入量の増加に伴い低くなり、DTA 曲線の主ピークである豚脂の c ピーク 66°C から牛脂の e ピーク 61°C への変化とよく一致する。Bömer 数としては、10% 混入でも 73.7 あり、純豚脂の範囲^{23), 24)}にはいる。したがってこの方法は、Bömer 法よりはるかに精度が良い。5% 混

入の場合には、Bömer 数も 75.1 と非常に高く判別しにくいが、DTA 曲線では前述のとおり熱処理時間を少なくしてみると、10~30 min で吸熱ピークのみであるという特徴から容易に判別できる。

3.3.3 硬化豚脂混入試料析出グリセリド

10~20% 混入されると、DTA 曲線は Fig.-8 に示すとおり 3 個の吸熱ピークを示すが、発熱ピークは認められず未硬化のものと類似している。40% 混入では 3 個の吸熱ピークと発熱ピーク 1 個を示し、60% では 3 個の吸熱ピークと 1 個の発熱ピークを示すが、ショルダーが 58°C 付近に現われ 40% 混入の場合とは明らかに異なる。80% 混入では 31~40°C にかけてゆるやかなピークと 54.5°C に大きい吸熱ピークと 45°C に発熱ピーク 1 個を示す。

以上のように 10~80% 硬化豚脂が混入されれば、その割合によって独特の曲線を示し、Bömer 数のみでは牛脂との区別がつけがたくとも DTA 曲線では 40% 以上では明らかに差が認められる。しかし硬化度の差により DTA 曲線に多少のずれがあるものと思われる。

羊脂は Fig.-4 に示すように牛脂とまったく類似した DTA 曲線を示す。羊脂混入は Bömer 数や脂肪酸組成でも、牛脂との区別をつけがたいと報告¹⁷⁾したが、この

Fig. 7 DTA curve of crystallized glyceride from lard containing beef tallow (melted, 0°C 5 min, 18°C 60 min).

Fig. 8 DTA curve of crystallized glyceride from lard containing hardened lard (melted, 0°C 5 min, 18°C 60 min).

方法でも同様のことがいえる。馬脂混入は、実際問題として可能性が少ないが、たとえ混入されても析出グリセリドの量が減るのみで Bömer 法同様判別できない。

なお引き続き脂肪自体の示差熱分析について検討を行っている。

(昭和 43 年 7 月 2 日受理)

文 献

- 1) A. Bömer, Z. Unter, *Nahrungs. u. Genussmittel*, **26**, 559 (1913)
- 2) 今村, 新谷, 高木, 松本, 油化学, **16**, 119 (1967)
- 3) D.B. Remolis, *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **42**, 138 (1965)
- 4) P.E. Paolini, *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **41**, 315 (1964)
- 5) P. Armandola, *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **41**, 587 (1964)
- 6) 今村, 新谷, 高木, 松本, 昭和 42 年度油化学研究発表会講演 (名古屋); 油化学投稿中
- 7) R.W. Riemenschneider, F.F. Luddy, M.L. Swain, W.C. Avet, *Oil & Soap*, **23**, 276 (1964)
- 8) O.T. Quimby, R.L. Wille, E.S. Lutton, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 186 (1953)
- 9) M.R. Subbaram, C.G. Youngs, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 445 (1964)
- 10) M.L. Blank, B. Verdino, O.S. Privett, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 87 (1965)
- 11) 今村, 新谷, 岡田, 松本, 油化学, **16**, 174 (1967)
- 12) B. Lóránt, L.P. Hagony, *Seifen-Öle-Fette-Wachse*, **93**, 745 (1967)
- 13) 今村, 新谷, 高木, 松本, 油化学, **16**, 61 (1967)
- 14) 長沢“熱分析講習会テキスト” p. 70-72 (1967 年 8 月)
- 15) 日本油化学協会“基準油脂分析試験法”(1966), 朝倉書店
- 16) 農林省告示第 510 号, 昭和 36 年 5 月 23 日
- 17) 新谷, 高木, 松本, 油化学, **13**, 599 (1964)
- 18) 寺田, 佐野, 油化学, **11**, 400 (1962)
- 19) 須見, 阿部, 油化学, **14**, 606 (1965)
- 20) C.W. Hoerr, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 539 (1960)
- 21) R.L. Wille, E.S. Lutton, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **43**, 491 (1966)
- 22) 今村, 新谷, 飯島, 岡田, 松本, 昭和 42 年度油化学研究発表会講演会 (名古屋), 油化学投稿中
- 23) H. Sprinkmeyer, A. Diedrichs, Z. Unters, *Nahrungs. u. Genussmittel*, **27**, 571 (1914); C.A., **8**, 3207 (1914)
- 24) H. Jesser, *Z. Angew. Chem.*, **39**, 1551 (1926)
- 25) 今村, 新谷, 木下, 松本, 油化学, **14**, 275 (1965)
- 26) F.D. Tallenaar, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **64**, 303 (1962)