Fig-9 A typical GLC chromatogram of fatty acid methyl esters of cow milk fat (FID, DEGS-1).

Table-7 において、「 $C_8>$ 、その他」は C_8 より小さい FA のほかに面積を測定していない小さなピークをすべて含んでおり、またそれ以外のピーク的面積測定誤差のしわよせがすべてここに影響してくる。

著者らは乳脂肪中の FA 組成の変動量を種々の面から追求する目的で C_{10} 以上の FA の絶対量を知る方法として内部標準法を検討中に前記の事実を認めた。この方法によって乳脂肪中の異種脂肪混入などを知ることができると思われる。

(昭和 43 年 8 月 16 日受理)

文 献

- 1) 高橋, 田中, 深沢 “蛋白質・核酸・酵素 (生物化学実験法 VII)” p. 55 (1967), 共立出版
- 2) 佐々木ら “牛乳・乳製品ハンドブック” p. 502 (昭 38), 朝倉書店
- 3) W. Stoffel *et al.*, *Anal. Chem.*, **31**, 307 (1959)
- 4) 日本油化学協会, 基準油脂分析試験法 (1966), 朝倉書店

Table-7 Fatty acids composition of some cow milk fats analyzed by the method above mentioned (FID, DEGS-1).

FA	Nontreated milk		Marketed milk-1		Marketed milk-2	
	FA (mg)	FA (%)	FA (mg)	FA (%)	FA (mg)	FA (%)
$C_8>$ (Note 7)	7.3	13.1	2.2	12.8	8.1	21.5
C_{10}	1.1	2.0	0.4	2.3	0.7	1.9
C_{12}	1.1	2.0	0.5	2.9	0.8	2.1
C_{14}	3.7	6.5	1.7	10.0	2.6	6.9
U_1 (Note 8)	0.8	1.4	0.2	1.2	0.5	1.3
U_2	0.6	1.0	0.2	1.2	0.5	1.3
C_{16}	10.2	18.3	5.0	29.3	7.6	20.1
$C_{16:1}$	0.7	1.3	0.2	1.2	0.6	1.6
C_{18}	8.7	15.5	1.9	11.1	4.6	12.2
$C_{18:1}$	19.2	34.4	4.4	25.7	10.4	27.6
$C_{18:2}$	2.5	4.5	0.4	2.3	1.3	3.5
Total	55.9	100.0	17.1	100.0	37.7	100.0

Note 7 The value to deduct total FA of $C_{10}\sim C_{18:2}$ from sample FA.

Note 8 Using 1.17 as k value of U_1 , 1.16 as k of U_2 , 1.09 as k of $C_{18:1}$.

- 5) 舟阪, 小島, 木本, 分析化学, **12**, 247 (1963)
- 6) 舟阪, 池川 “最新ガスクロマトグラフィー Vol [1]” p. 308 (昭 41), 広川書店
- 7) E.H. Lee *et al.*, *Anal. Chem.*, **31**, 1925 (1959)
- 8) L.S. Ettre *et al.*, *J. Chromatog.*, **11**, 114 (1963)
- 9) I.G. Macwilliam, *J. Appl. Chem.*, **9**, 379 (1959)
- 10) 岸本, 化学の領域, 増刊 44 号, p. 247 (1961)
- 11) G.R. Jamieson, *J. Chromatog.*, **3**, 464 (1960)
- 12) H.H. Hobsteter *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 537 (1965)
- 13) F.P. Woodford *et al.*, *J. Lipid Res.*, **1**, 188 (1960)

ボーマー数について (第8報)

トランス酸による豚脂の純度判別

今村正男*・新谷 勲*・高木嘉寿子*・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)

Studies on the Bömer Number. VIII.

Discrimination of Foreign Fats in Lard by *trans*-Acid

Masao IMAMURA*, Isao NIYU*, Kazuko TAKAGI* and Tarō MATSUMOTO**

* Japan Margarine & Shortening Makers Association Foundation (30, Nihonbashi Hama-chō 3-chōme, Chūō-ku, Tokyo)

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

Fats from ruminants contain unsaturated *trans*-fatty acids but not for those of nonruminants. This characteristic feature was utilized for judgment of the purity of lard. A total of 20 samples includ-

ing 11 kinds of lard, 5 of beef tallow, 3 of horse fat and 1 of mutton tallow were submitted to the test, and a comparative examination was made on the relationship between the amount of *trans*-acid and Bömer number with the mixture of lard and beef tallow.

1) Beef tallow contained 5.1~5.7 ($\bar{x}$ 5.43%) and mutton tallow contained 10.8% of elaidic acid, and also an acid assumed to be vaccenic acid was found at an average of 1.02% in beef tallow and 1.4% in mutton tallow. This acid was not detected in lard or horse fat.

2) Beef tallow and mutton tallow exhibited numerous unidentified peaks in the pattern of the Apiezon L capillary column, and these peaks can be utilized for their detection, together with *trans*-acids.

3) In the mixture of lard and beef tallow, *trans*-acids can be detected as much as 5% of beef tallow is mixed, and when beef tallow is included in amount of 5~20%, peaks of unidentified components appear. These are more precise factors than the Bömer number. However, if horse fat is mixed in this case, it cannot be detected by this method, as well as with the Bömer number.

1 緒 言

L. Hartman ら¹⁾は反ス動物の脂肪中にはトランス酸が 3.5~11.2% 含まれ、とくに牛脂では全脂肪酸の 5~10% がこれで、非反ス類では 1% 以下の少量であると述べている。このことから豚脂の純度判定ができると考えられるので、著者らは今回ガスクロマトグラフィー (GLC とする) によってトランス酸の定量を行ない、ボーマー数^{2), 3)}による方法との比較検討を行なった。

2 試料および実験方法

2.1 試料

試料は前報⁴⁾で使したものと同じで、豚脂として腹部脂肪 5 種、背部脂肪 5 種および輸入品ホッグ・グリース 1 種で計 11 種類、さらに比較試料として牛脂 5 種、馬脂 3 種および羊脂 1 種の計 9 種を用いた。また豚脂に牛脂をそれぞれ 5, 10, 20, 40, 60, 80% 混合したものも同様前報⁴⁾で使したものである。

2.2 実験方法

2.2.1 メチルエステルの製取

不飽和脂肪酸は処理条件によって異性化することがあるので、まず予備実験として豚脂 および 牛脂各 3 種を 1/2 N-エタノールカリで 30 min, 1 hr, 2 hr および 1 N, 2 N-エタノールカリで 1 hr それぞれ条件を変えてケン化したのち常法によって脂肪酸を分取、ジアゾメタン法でメチル化したものと、また 3% メタノールカリで 30 min 振りまぜてメタノリシス⁵⁾したものを、それぞれを GLC によってトランス酸の定量を行なったところ、いずれの方法によっても差異が認められなかった。したがって以下本報ではすべて 1/2 N-エタノールカリで 1 hr ケン化し、得た脂肪酸をジアゾメタン法によりメチル化した。

2.2.2 GLC および IR

日立 KGL-2B 型ガスクロマトグラフを使用し、熱

伝導度検出器 (TCD) での運転条件は前報^{4), 6)}同様である。C_{18:1} トランス酸の定量は水素炎イオン化検出器 (FID) 3 形を用い、カラムとしては Apiezon L, high vacuum grease, 内径 0.25 mm, 長さ 90 m のステンレス毛细管^{7), 8)}で温度 190°C, キャリヤガスは N₂ 1 ml/min, 空気 300 ml/min, H₂ 20 ml/min で感度 1/1, チャートスピード 10 mm/min である。

含有量は Apiezon L カラムで分離した各ピークの半値幅法により、全ピーク面積に対する百分率をもって示した。各ピークの同定あるいは推定は標準品の同一条件

Table-1 Operating barometers for Apiezon L capillary column.

Methyl ester	Rt*(min)
C ₈	15.5
C ₁₀	16.8
C ₁₂	20.5
C _{14:1}	28.0
C ₁₄	29.3
A	33.7
B	34.5
C ₁₅	37.3
C	44.2
C _{16:1}	45.7
C ₁₆	50.8
D	60.2
E	62.0
C ₁₇	68.7
C _{18:2} +C _{18:3}	83.0
C _{18:1} (cis)	89.3
F	90.2
G	90.5
C _{18:1} (trans)	91.5
H	92.5
C ₁₈	101.0

* Rt=Retention time (min)
A, B, C...H: Unknown component

での保持時間との比較によった。

なお日本分光工業 Ken DS 301 型赤外分光光度計を用いトランス酸存在の確認を行なった⁹⁾。

3 実験結果および考察

3.1 脂肪酸成分

Apiezon L キャピラリーカラムによる牛脂からのメチルエステルの保持時間は Table-1 に示した。なお未確認のピークは A, B, C, ... の記号で付記した。

Apiezon L キャピラリーカラムによる豚脂、牛脂、馬脂の脂肪酸組成は Table-2 に示すとおりである。なお TCD による結果を併記したが両者において主脂肪酸には

Table-2 Main fatty acid composition of sample ($\bar{x}$).

Sample	Detector	Saturated F.A (%)					Odd number F.A (%)			Unsaturated F.A (%)			
		C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₁₃	C ₁₅	C ₁₇	C _{18:1}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}
Lard N=11	TCD	0	0.1	1.3	29.5	13.6	0	0	0.4	1.7	42.1	9.0	1.0
	FID	0.2	0.2	1.9	30.5	13.2	0	0	tr.	1.3	41.0	11.5	
Beef tallow N=5	TCD	0.1	0.1	4.3	29.6	18.0	0.1	1.6	0.8	3.9	38.5	2.0	0.7
	FID	0.1	0.1	3.6	28.2	17.0	tr.	1.3	0.5	3.3	42.8	1.9	
Horse fat N=3	TCD	tr.	0.6	5.6	26.4	2.2	0	0.8	0.8	4.7	29.3	23.0	6.2
	FID	0.1	0.2	5.8	26.3	2.0	0	0.5	0.5	3.9	30.6	30.1	
Mutton tallow	TCD	0	tr.	2.1	28.5	23.1	0	0.8	1.7	2.2	37.1	2.7	1.7
	FID	0.1	tr.	1.8	26.2	26.2	0	0.2	1.9	2.4	37.4	3.0	

大差がないが Apiezon L キャピラリーカラムでの条件では C_{18:2} と C_{18:3} のピークが重複する。

3.2 エライジン酸

各試料についての測定結果は Table-3 に示すとおりエライジン酸は牛脂には 5.08~5.79%, 5 試料平均 5.43 % 含まれており L. Hartmann ら¹⁾のいう 5~10% の範囲のデータの低い方にしか当たらない。羊脂は 1 試料であるが 10.8% のエライジン酸がみられるが、非反ス動物である豚脂、馬脂では検出されない。

L. Hartman ら¹⁾は牛脂のトランス酸はエライジン酸とバクセン酸であるとしている。本研究では Fig.-2 に示すとおりエライジン酸は Rt 91.5 min のところにピークを示す。Rt 92.5 min のピーク H はバクセン酸であろうと思われるが確認はしていない。

なおトランス酸の含有量が、その飼料によって左右されることが知られており、たとえば H.P. Kaufmann ら¹⁰⁾はトランス飽和酸を含む飼料をブタに与えるとその量に応じて貯蔵脂肪、器官脂肪中のトランス酸が増加す

Fig.-2 Chromatogram of the C₁₈ methyl ester of beef tallow on the Apiezon L capillary column.

ると報告している。わが国の養豚は外国に比較すると規模が小さく、まだ飼料利用性の面で一部では廃物利用の上の養豚¹¹⁾として発達しているため前述の危険性があるかもしれない。また極端な場合たとえば米国などで生産過剰の牛脂を飼料の一部として用いる場合などは考慮しなければならぬかもしれない。しかし本報での測定結果で Table-3 に示すように国産豚脂の体脂肪および米国からの輸入ホッグ・グリスでは、トランス酸は全然認められなかったのでトランス酸の定量により豚脂中の牛脂の判別が可能と考えられる。

3.3 未確認微量成分

つぎに Table-3 に見るようにオレイン酸は Rt 89.3 min のところにピークが現われるが、豚脂、馬脂の場合は Fig.-1 に示すようにピーク F (Rt 90.2 min), 牛脂は Fig.-2 に見るようにピーク F のほかに前記のピーク H および G (Rt 90.5 min) がみられる。また Table-4 に示すように Rt 33.7, 34.5, 44.2, 60.2 および 62.0 min

Fig.-1 Chromatogram of the C₁₈ methyl ester of lard on the Apiezon L capillary column.

Table-3 Geometric isomers of $C_{18:1}$ fatty acid methyl esters (%) in animal fats.

Sample						
		Oleate	F	G	Elaidate	H
Abdominal lard	1	35.1	4.30			
	2	32.8	3.21			
	3	37.0	4.97			
	4	27.8	6.96			
	5	28.9	4.41			
Back lard	1	41.4	3.04			
	2	42.1	4.08			
	3	50.4	7.43			
	4	34.7	7.91			
	5	37.1	6.90			
Hog grease		41.0	3.32			
Beef tallow	1	31.7	2.70	1.83	5.68	1.11
	2	24.9	1.91	1.17	5.08	0.75
	3	25.3	2.49	1.71	5.79	1.12
	4	30.0	2.22	1.41	5.17	1.11
	5	29.2	2.13	1.44	5.41	1.02
					($\bar{x}$ 5.43)	($\bar{x}$ 1.02)
Horse fat	1	32.2	1.88			
	2	26.1	2.47			
	3	29.3	2.41			
Mutton tallow		21.3	1.55	2.44	10.75	1.37

F, G, H: Unknown

Table-4 Unknown trace components (%) on a Apiezon L capillary column.

Unknown component	Rt (min)	Beef tallow	Mutton tallow	Horse fat
A	33.7	0.21	0.05	0.21
B	34.5	0.18	0.06	
C	44.2	0.16	0.05	
D	60.2	0.29	0.12	
E	62.0	0.82	0.39	

のピークが牛脂, 羊脂に見られる。したがってこれらが何によるか未確認であるが反スウ動物にはこの特徴がみられることから判別に利用できると思われる。

3.4 牛脂混入の影響

つぎに純豚脂 (No. 1, 6 中ヨークシャー種の背部, 腹部を等量混ぜたもの)⁴⁾に牛脂 (No. 1) を種々の割合に混入した試料について前述脂肪酸の特徴を対比したところ **Table-5** のような結果が得られた。

牛脂のエライジン酸の含量は **Table-3** に見るように 5.79~5.08 ($\bar{x}$ 5.43%) と比較的多いため豚脂に牛脂を 5, 10% 混入したものでエライジン酸は 0.22, 0.49% と測定され計算値よりはやや少ないが Apiezon L キャピラリーカラムを用いた GLC で充分検出できる。なおボーマー数は牛脂 10% 混入でも 73.7 の値を示し, この値は H. Sprinkmeyer¹²⁾, H. Jesser¹³⁾ らのいう純豚脂の範ちゅうにはいる。したがってボーマー法では 10~20% の牛脂混入の判定はできない。また前報⁴⁾で C_{18} でも牛脂が 5~10% 混入すれば判別できると報告したが, C_{15} は牛脂に 1.89~1.11 ($\bar{x}$ 1.45%) の含有にすぎないのでエライジン酸による方が精度が良い。

未確認成分についてみるとピーク H および G は各試料中牛脂のみにみられる特徴であるが豚脂に 5~10% の混入ではこん跡程度しか現われず混入の判別はできない。しかし約 20% 以上の混入ではエライジン酸と H および G を合わせて考慮するとさらにみやすくなる。またピーク C は牛脂が 5%, ピーク A, B, D, E は 20% 混入されると現われるのでトランス酸と同時に確認することができる。

馬脂が混入された場合アセトン不溶のグリセリドを含まぬためボーマー数からは判別できない¹⁴⁾が本報の方法でも馬脂は **Table-3** に示すようにトランス酸を含まないので確認することができない。

また硬化豚脂が混入されれば水素添加の際トランス酸のできることが予想されるので本報では添加されたものが牛脂か否かの判別はできず, またこの際ボーマー数も急激に低くなるので牛脂の場合と同様のことがいえる。

Table-5 $C_{18:1}$ trans-acid and unknown acid (%) in mixing beef tallow.

		Bömer ⁴⁾ number	C ₁₅ ⁴⁾	Elaidate	H	Unknown						
						A	B	C	D	E	F	G
Lard		76.2									3.66	
Beef tallow	5%	75.1	0.11	0.22	tr.			0.05			3.60	
	10%	73.7	0.20	0.49	tr.			0.05			3.36	
	20%	71.9	0.39	1.13	0.22	tr.	tr.	0.09	0.11	0.23	3.41	0.26
	40%	69.9	0.75	2.25	0.45	0.06	0.05	0.13	0.19	0.21	3.05	0.62
	60%	67.6	1.12	3.42	0.68	0.08	0.08	0.14	0.25	0.48	2.83	0.83
	80%	66.2	1.50	4.51	0.90	0.11	0.11	0.16	0.28	0.67	2.71	1.11
	100%	64.0	1.87	5.68	1.11	0.20	0.20	0.16	0.29	0.78	2.70	1.83

本報の要旨は油化学研究発表会(昭和 42 年 10 月, 名古屋)で講演した。

(昭和 43 年 9 月 3 日受理)

文 献

- 1) L. Hartman, F.B. Shorland, *Biochem. J.*, **69**, 1 (1958)
- 2) A. Bömer, Z. Unter, *Nahrungs. u. Genussmittel*, **26**, 559 (1913)
- 3) 農林省告示, 第 510 号, 昭和 36 年 5 月 23 日
- 4) 今村, 新谷, 高木, 松本, 油化学, **16**, 119 (1967)
- 5) 土屋“実用油脂便覧” p. 184 (1956), 産業図書
- 6) 今村, 新谷, 高木, 松本, 油化学, **16**, 61 (1967)
- 7) C. Litchfield, R. Reiser, A.F. Isbell, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 302 (1963)
- 8) C. Litchfield, R. Reiser, A.F. Isbell, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 52 (1964)
- 9) 今村, 新谷, 寺尾, 丸山, 松本, 油化学研究発表会, 昭和 43 年 10 月 (東京)
- 10) H.P. Kaufmann, A. Mankel, *Fette-Seifen Anstschmittel*, **68**, 492 (1966)
- 11) 伊藤, 丹羽“養豚講座 1” p. 13 (1962), 朝倉書店
- 12) H. Sprinkmeyer, A. Diedrichs, Z. Unters, *Nahrungs. u. Genussmittel*, **27**, 571 (1914); *C.A.*, **8**, 3207 (1914)
- 13) H. Jessor, *Z. Angew. Chem.*, **39**, 1551 (1926)
- 14) 新谷, 高木, 松本, 油化学, **13**, 599 (1964)

C₁₈ ホスホノ脂肪酸の合成と各種添加剤としての性能

中 里 敏・樋 口 勝 彦

工業技術院東京工業試験所 (東京都渋谷区本町 1-1)

C₁₈-Phosphono Fatty Acid

Syntheses and Properties for Some Additives

Satoshi NAKASATO and Katsuhiko HIGUCHI

Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo (1-chōme, Honchō, Shibuya-ku, Tokyo)

The saturated, monoenic and hydroxy C₁₈-phosphono fatty acid esters in which a phosphono group was directly connected to the center of their long alkyl chains were synthesized by the radical addition reaction of diethyl phosphite with methyl oleate, linoleate and acetylated ricinoleate respectively. Then, all ester linkages of the phosphono fatty acid esters were hydrolyzed with hydrochloric acid. Properties and utilization of these phosphono fatty acids and their derivatives were discussed.

Trisodium salts of these phosphono fatty acids were more surface active than trisodium salt of 2-phosphonostearic acid, because the hydrophilic group was present at the center of hydrophobic alkyl chain.

Among these phosphono fatty acids, 9(10)-phosphostearic acid from methyl oleate had good thermal stability and showed only a little change on thermogravimetric and a differential thermal analyses up to 250°C.

These phosphono fatty acid esters obtained were effective additives for improvement of cleanness of polyvinyl chloride sheet containing metal soap stabilizer. Moreover, it was found that methyl 9(10)-diethylphosphonostearate was an excellent flame resisting additives for polyvinyl chloride.

The phosphono fatty acid esters thus produced were also effective as extreme-pressure additives of lubricating oil, and methyl diethylphosphono acetoxystearate from acetylated methyl ricinoleate was superior most, among these products.

1 緒 言

不飽和結合にジエチルホスファイト (DEP) をラジカル付加させて, ホスホノ基を導入する反応は D. Swern

ら¹⁾の報告があり, 利用面に関してはオレイン酸から合成した 9(10)-ホスホノステアリン酸の界面活性剤²⁾, 帯電防止剤, 可塑剤³⁾, サビ止メ剤⁴⁾としての性能についての報告がある。また多不飽和脂肪酸エステルあるいは綿実