報 文

ボーマー数について(第10報)

示差熱分析による判別

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. X.

Discrimination of Foreign Fat by Heating DTA

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)

In order to detect foreign fats in lard, differential thermal analyses were carried out by raising the temperature from 0°C, using lard, beef tallow, horse fat, mutton tallow and hardened lard, and mixed with beef tallow, horse fat or hardened lard in 5, 10, 20, 40, 60 or 80% amount.

1) The samples were melted at 60°C, rapidly cooled to 0°C in 30 minutes, tempered at 20°C for 24 hours, and the temperature gradually raised at the rate of 3°C/min.

2) Lard showed two and beef tallow showed three endothermic peaks, and scattering of peak temperature was small among the same species. Mutton tallow showed the same curve as beef tallow, and their peak temperature was about the same but horse fat did not show any clear peak.

3) Presence of 10% beef tallow in lard can be easily detected because of the peak on low-temperature side characteristic to beef tallow, and this was more sensitive than the Bömer number. The amount of beef tallow mixed in lard can be known from the shape of the curve and ratio of peak height. The same would probably be true in the presence of mutton tallow.

4) Presence of more than 10% of horse fat also showed the same tendency as that of beef tallow, but the presence of 10~40% of horse fat cannot be discriminated from that of beef tallow. However, consideration of the ratio of peak height will make it possible to discriminate between beef tallow and horse fat.

1 緒 言

豚脂自身ボーマー数にバラツキがあるうえにエステル交換を行なったものやラードフレークを混入した場合この方法は純度判定には適用できない¹⁾。著者らはさきに脂肪酸組成²⁾および X 線回折³⁾により異種脂肪の判別ができる⁴⁾と報告したが Kaufmann ら⁴⁾は豚脂固形部分の融解屈折の特性的変化について、また Lóránt ら⁵⁾は熱重量分析により牛脂と豚脂の比較研究を行なっているが熱的分析方法を用いた例は少ないようである。

前報⁶⁾においてボーマー法によるアセトンからの析出グリセリドについて示差熱分析を行なったところ牛脂、

硬化豚脂にはかなり有効であった。しかし馬脂には適用できず、また析出の方法にも時間を要する。本報では脂肪そのままの状態を示差熱分析の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

試料は前報^{2), 6)}に示した豚脂 (腹部脂肪 10 種, 背部脂肪 10 種), 牛脂 6 種, 馬脂 2 種, 羊脂 2 種および硬化豚脂 2 種, 計 26 試料について行なった。また混合試料は豚脂に牛脂, 馬脂, 硬化豚脂をそれぞれ 5, 10, 20, 40, 60, 80% の割合に混合したものでこれらも前報に示し

たものである。

2.2 実験方法

2.2.1 試料の調整

固形脂は融解後固化する際の温度、時間によって結晶形態が異なる^{7),8)}ので示差熱分析(以下 DTA)においても条件によって変わることが予想される。したがって試料を 60°C で融解し種々の熱処理を行なった。

2.2.2 DTA 測定条件

装置は理化学電機製連続高低温型示差熱分析機を用い、試料は約 150~200 mg を融解しピペットで石英セルに充てんし、あらかじめドライアイスで加熱炉を 0°C に冷却したのち試料ホルダーに試料セルを入れ前報⁹⁾同様の条件により測定を行なった。ピーク温度の読み方、ピーク高さなどいずれも前報同様であるが昇温速度は主として 3°C/min である。

3 実験結果および考察

3.1 昇温速度の検討

一般に DTA による固形油脂の結晶変態の検討は昇温速度 1°C/min 前後で行なわれている。これは狭い温度範囲内で複雑な融解挙動を示すためと思われるのでまず昇温速度による DTA 曲線およびピーク温度の差について検討した。

1°C/min での DTA 曲線は Fig.-1 に示すように豚脂の場合高温側、牛脂では低温側の吸熱ピークが判別しがたくピーク温度を読むことは困難である。一方 3°C/min で行なうとこれらのピークは 1°C/min の場合よりいくらか高温側へずれるがピークは明確になる。したがって本研究では昇温速度 3°C/min で行なった。

Fig.-1 Change of DTA curve upon the heating rate.

3.2 熱処理条件の検討

油脂の変態については融点測定法、X線回折法などにより広く研究されているが Lavery⁹⁾ は融解ピーク温度から結晶変態の検討を行なっている。豚脂の熱処理の違いによる DTA 曲線は Fig.-2、牛脂の場合は Fig.-3 に示す。0°C で急冷し、そのまま放置すると時間による DTA 曲線の変化は激しく、とくに牛脂において著しか

Fig.-2 Change of DTA curve upon the tempering at the lard.

Fig.-3 Change of DTA curve upon the tempering at the beef tallow.

った。またピーク温度は豚脂ではあまり変化がみられないが牛脂はかなり変化した。

しかし 0°C、30 min で急冷し、20°C で熱処理すると豚脂、牛脂とも変化は減少し、とくに 12 hr 以後はほとんど変化が認められずピーク温度も一定値を示した。したがって変化の少ない状態で異種脂肪の判別を行なうため本実験では 60°C で融解、0°C、30 min で急冷、20°C、24 hr 熱処理後 0°C、30 min 冷却して DTA 測定を行なった。

3.3 各種脂肪の DTA

3.3.1 豚脂

腹部脂肪および背部脂肪の DTA 曲線は Fig.-4 に示すように吸熱ピーク 2 個示す。しかし Table-1 に示すように腹部の低温側吸熱ピーク(以下ピーク A)および高温側の吸熱ピーク(以下ピーク B)の温度は背部に比べていずれもやや高い値を示し、かつピーク A とピーク B の温度差も腹部の方が大きい。

融解挙動を評価するには吸熱ピーク面積を求めるべきであるが本報では前報⁹⁾に準じて融解の直後 a, b を X

Fig. 4 DTA curve of lard.

Table-1 Peak temperature and peak height of lard, beef tallow and mutton tallow.

		Peak temperature (°C)			Ratio of peak height			Difference of peak temp. (A-B)
		A'	A	B	A'	A	B	
Back lard n=10	max		33.0	47.0		3.7	1	13.0
	min		29.5	41.0		12.0	1	10.0
	$\bar{x}$		30.8	42.9		7.4	1	11.8
Abdominal lard n=10	max		35.0	49.5		2.7	1	15.5
	min		32.0	46.0		5.3	1	13.0
	$\bar{x}$		33.2	47.7		3.5	1	14.5
Beef tallow n=6	max	13.0	36.0	48.0	0.06	1.05	1	12.0
	min	11.0	34.0	42.0	0.62	0.67	1	6.0
	$\bar{x}$	11.8	35.1	44.4	0.36	0.90	1	9.3
Mutton tallow n=2	$\bar{x}$	12.5	35.0	44.0	0.50	0.95	1	9.0

軸に平行に低温側へ延長して基線と相対ピーク高さ A/B を求めた。この結果は Table-1 に付記したように背部脂肪の方が腹部より大きく、かつパラツキも大きかった。

ピーク高さ比 A/B とボーマー法による析出グリセリド収量を対数的にプロットすると Fig. 5 に示すような直線関係があるようにみえる。これはピーク B が小さいほど析出グリセリド収量が少ないことを示し、ボーマー法における析出グリセリドは DTA 曲線ではピーク B に相当するものと思われる。しかしボーマー数と、ピーク A, B の温度、それらの温度差、ピーク高さの比などの間にはなんら関連性は認められなかった。

3.3.2 牛脂

Fig. 6 に示すように豚脂より低温側に 1 個（以下ピーク A'）および豚脂のピーク A, B に相当するもの計 3 個の吸熱ピークを示す。ピーク A' は豚脂に検出されず牛脂の特徴でありかつパラツキがきわめて少ない。ピーク A および B は豚脂のそれらに相当するピーク温度を示し、ピーク A のパラツキは少ないがピーク B は大きい。ピーク高さの比 A/B は Table-1 に示すようにほぼ 1 に等しい。これはピーク A' とともに牛脂の特徴を示している。

Fig. 5 Relation between yield of crystallized glyceride and ratio of peak height.

Fig. 6 DTA curve of beef tallow, mutton tallow and horse fat.

ーク A および B は豚脂のそれらに相当するピーク温度を示し、ピーク A のパラツキは少ないがピーク B は大きい。ピーク高さの比 A/B は Table-1 に示すようにほぼ 1 に等しい。これはピーク A' とともに牛脂の特徴を示している。

3.3.3 羊脂、馬脂、硬化豚脂

羊脂の DTA 曲線は Fig. 6 に示すように牛脂と同様 3 個の吸熱ピークを示しピーク温度、ピーク高さの比も似た値であった。馬脂は Fig. 6 に見るように明確なピークは検出されず 10°C および 28°C 付近にブロードな吸熱ピークを示すのみでしかもこれらのピークが小さい。

硬化豚脂は前報析出グリセリドの DTA 分析の際に硬化度によって異なると述べたが硬化豚脂そのままの I.V. 30 および 28 のものについてみると DTA 曲線は Fig. 7 に示すように大きな吸熱ピークを 1 個示すのみである。

Fig.-7 DTA curve of hardened lard.

Fig.-8 DTA curve of lard containing beef tallow.

3.4 他脂混入豚脂 DTA

3.4.1 牛脂混入豚脂

牛脂混入の場合 Fig.-8 に示すように 5% 混入では特徴がみられないが、10% 以上混入されると牛脂の特徴であるピーク A' が出現することから容易に判別できる。析出グリセリドの DTA 分析では 5% 混入でも充分であるが脂肪そのままではやや精度が落ちる。ボーマー数では 10~20% の混入では判別できない場合もあるのでこの方法は牛脂の判別にはボーマー法より短時間で済み、しかも精度がよい。

牛脂混入量に応じた各吸熱ピークの温度変化は Fig.-

Fig.-9 Peak temperature of lard containing beef tallow.

Fig.-10 Ratio of peak height of lard containing beef tallow.

9 に示すようにピーク B の温度は混入量に応じてほぼ直線的に降下する。ピーク A は 60% 混入まではほぼ直線的に降下するがそれ以上は逆に上昇する。しかしこの程度の温度差では混入量の推定は不可能であろう。ところがピーク高さの比でもって示すと Fig.-10 に示すように A/B の比は混入量に応じて急激にしかも直線的に減少し A'/B は 60% 混入までは直線的に増加し以後は減少することからある程度混入割合の判別も可能である。また羊脂が混入されても同様の傾向を示すものと思われる。

3.4.2 馬脂混入豚脂

Fig.-11 に示すように 10% 以上混入されるとピーク A' が出現してくるが DTA 曲線のみでは 40% 混入くらいまでは牛脂との判別がつかない。

ピーク温度の変化は Fig.-12 に示すが牛脂混入の場合より特徴がなくピーク A および B は 20% 混入くらいまではほとんど変化なく以後 60% までは降下する。そ

Fig.-11 DTA curve of lard containing horse fat.

Fig.-12 Peak temperature of lard containing horse fat.

れ以上混入されるとピークAおよびBが分離されにくくなるためピーク温度は判定されにくい。ところがピーク高さの比で示すと Fig.-13 のとおりで牛脂の場合より特徴がみられる。A/B の比は 80% 混入されるまで変わらず一定であり A'/B は 10~60% 混入の範囲では直線的に増加する。したがって 10~60% 混入では DTA 曲線のみからは牛脂であるか馬脂であるかの判別がつかないがこのピーク高さの比を合わせ考慮するとなお明確な判断ができる。

3・4・3 硬化豚脂混入豚脂

Fig.-14 に示すように 20, 40% 混入ではBピークが

Fig.-13 Ratio of peak height of lard containing horse fat.

Fig.-14 DTA curve of lard containing hardened lard.

複雑になり 60% 以上では1つの吸熱ピークになる。しかし硬化度によっていずれもこのような曲線を示すとは限らないがボーマー数では牛脂との判別が不可能であったがこの方法では判定できるものと考えられる。

本報の要旨は昭和 43 年 10 月油化学研究発表会(東京)で講演した。(昭和 43 年 10 月 17 日受理)

文 献

- 1) 今村, 新谷, 松本, 油化学, 17, 124 (1968)
- 2) 今村, 新谷, 高木, 松本, 油化学, 16, 119 (1967)
- 3) 今村, 新谷, 岡田, 松本, 油化学, 16, 174 (1967)
- 4) H.P. Kaufmann, J.G. Thieme, *Fette-Seifen Anst.-richmittel*, 57, 726 (1955)

- 5) B. Lóránt, L.P. Hagony, *Seife-öle-Fette-Wachse*, **93**, 745 (1967)
 6) 今村, 新谷, 丸山, 松本, 油化学投稿中
 7) 今村, 新谷, 飯島, 岡田, 松本, 昭和 42 年油化学研究発

- 表会講演 (名古屋); 油化学投稿中
 8) 今村, 新谷, 飯島, 岡田, 松本, 昭和 42 年油化学研究発
 表会講演 (名古屋); 油化学投稿中
 9) H. Lavery, *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **35**, 418 (1958)

天 然 汚 こ う の 分 析 (第 1 報)

人体汚こう脂質の分離分析

林 信 太・井 上 恵 雄

花王石鹸株式会社東京地区研究所 (東京都墨田区文花二丁目一番地三号)

Analysis of Natural Soils. I.

Separation Analysis of Human Skin Lipids Extracted from Soiled Undershirts

Nobuta HAYASHI and Shigeo INOUE

Analytical Service Section, Tokyo Research Laboratory, Kao Soap Co., Ltd. (2-1-3, Bunka, Sumida-ku, Tokyo)

The extracts from soiled undershirts were obtained by ethylether and benzene ethanol (80/20) extraction.

The fiber surfaces of untreated and after extraction with solvents were observed by scanning electron microscope.

After qualitative analysis of two extracts carried out by IR spectrometer and thin-layer chromatography, the extract obtained with ethylether extraction was quantitatively separated into several lipid groups by column chromatography using dry column and silicic acid treated with isopropanol-KOH, and gas chromatography. The extract with benzene-ethanol was separated into urea, deteriorated materials and other organic compounds.

The composition of extracts consists of hydrocarbons (1.8%), squalene (9.3%), cholesterol esters and other sterolesters (2.0%), waxes (18.0%), triglycerides (20.1%), diglycerides (2.0%), monoglycerides (2.4%), free fatty acids (26.4%), free fatty alcohols (0.8%), cholesterol and other sterols (1.3%), urea (6.1%), deteriorated and unidentified materials (9.5%) and which is similar to those of European and American skin lipids.

1 緒 言

一般に洗剤の評価や洗浄研究において論議される事項の一つとして汚染布の調製法がある。現在、天然汚染布と人工汚染布が併用されているが、両者の相関関係について多くの問題点が提起されている^{1), 2)}。これは、天然汚こう (垢) 各成分の詳細な組成が、いまだ充分解明されていないところに原因の一つがあると考えられる。天然汚こうは、人体からの分泌物と生活環境から由来するよごれから構成されており、人種、生活習慣などによって影響されることが予想される。天然汚こうの分析はすでに欧米人のものについては検討されており、O'oldenroth³⁾ は下着、まくらからの汚こうを大別し、塩化ナ

トリウム、尿素の水溶性物質と脂質、タンパク質、ピグメントの不溶性物質から成っていると報告しており、V.R. Wheatley⁴⁾ は、前腕部の皮脂の組成を報告している。N. Nicodiales, R.C. Foster⁵⁾ らは、成人頭髮脂質について分析を行っており、H.K. Bey⁶⁾ は多数の下着より採取した汚こう脂質について報告している。しかし、日本人には、われわれの知る範囲では、角田ら^{7), 8)} がエリ布より採取した汚こうを定性的に分析した報告があるのみで、定量的に測定し、人種間、生活習慣の相違による影響について触れた報告はない。また、上述の報告は、いずれも汚こうを各成分に大別分析を行なったものが大部分であり、各成分の組成の分析は不充分であると考えられる。これらのことにより、天然汚こうをさら