調査・資料

乳脂肪のライヘルトマイスル価および ポレンスケ価について

慶田 雅洋^{*1,*2} 長尾 昭雄^{*1} 津郷 友吉^{*1}

On the Reichert-Meissl and Polenske Values of Milk Fat

Masahiro IWAIDA^{*1,*2}, Akio NAGAO^{*1} and Tomokichi TSUGO^{*1}

(^{*1} Department of Agricultural Chemistry, the University of Tokyo:
Yayoi 1-chome, Bunkyo-ku, Tokyo)

(^{*2} Present address, National Institute of Hygienic Sciences: 1-18-1,
Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo)

乳脂肪の特徴の一つとして水蒸気蒸留される水溶性の脂肪酸を比較的多量に含むことが挙げられる。この性質を利用して乳脂肪の純度の検定または異種脂肪の鑑別をする試みはこれまでもしばしば行なわれてきた。なかでも Hehner および Angel (1879) の考案によるヘーネル価 (Hehner number) がもっとも古いものであって A. O. A. C. 第 10 版¹⁾にも公定法として掲載されているが、現在ではほとんど用いられていない。

Reichert は乳脂肪 2.5 g をけん化し、アルコールを揮発した後に硫酸酸性で蒸留する方法を考案した。Reichert 自身は本法をヘーネル法と名付けたが現在ではライヘルト法として知られている。後になって Meissl は乳脂肪の採取量を 5 g に改め、留出液 110 ml をろ過してろ液の 100 ml を滴定するなど操作法を一部改良した。Reichert やそれ以前の研究者と同様に Meissl も最初はリトマスを示色薬として使用したが後にフェノールフタレインに切替えられた。Wollny はこのようにして定められたライヘルトマイスル法の誤差について検討した結果つぎの 5 つを主な原因として挙げている。

- a) けん化の際の炭酸の吸収に基づくもの (+10% 以下)
- b) けん化の際のエステルの形成に基づくもの (-8% 以下)
- c) 蒸留の際のエステルの形成に基づくもの (-5%

以下)

d) 蒸留の際の脂肪酸の凝集 (cohesion) に基づくものの (極端な場合は -30% に達することもある)

e) 蒸留装置の形、寸法ならびに蒸留時間の影響 (結果に $\pm 5\%$ 影響する)

これらの誤差を排除するために Wollny はライヘルトマイスル法の操作をさらに厳密に規定した。この方法が通常ライヘルトマイスルウォルニー法と呼ばれている。不溶性揮発性脂肪酸の測定のために考案された Polenske の方法も現在では完全にライヘルトマイスルウォルニー法に組込まれている。ライヘルトマイスル価およびポレンスケ価の測定は現在では Wollny および Polenske の定めた操作法によって行なうことはまれであって、細かい点において種々の改訂が行なわれている。乳脂肪の検査を念頭において作製された方法としては I. U. P. A. C. 法を基にして作製した国際酪農連盟の IDF 標準法、日本薬学会協定法および A. O. A. C. 公定法がある (これらについての比較説明は前報²⁾を参照)。本報告においては、市販バターより抽出した乳脂肪およびやし油類について、これらの方法により測定した結果について比較検討し、また乳脂肪中の異種脂肪検出への応用の可能性についても検討したので、それらの成績について報告する。

試料および実験方法

1. 試料

市販プリント包装バター、精製やし油、精製パーム油、精製パーム核油およびカボック油を使用した。精製やし油、精製パーム油および精製パーム核油は日本農林規格に合ったものを使用した。カボック油 (Kapok oil) は

^{*1} 東京大学農学部農芸化学科: 東京都文京区弥生 1-1-1

^{*2} 現在勤務先, 国立衛生試験所: 東京都世田谷区上用賀 1-18-1

わた科の植物の種実油であるが、性質がやし油に類似しているので参考のために使用した。バターよりの乳脂肪の抽出法は津郷ら³⁾の記載にしたがって行なった。

2. 実験方法

(i) ライヘルトマイスル価およびポレンスケ価の測定

a. IDF 標準法: International Standard FIL-IDF 37: 1966 にしたがって行なった。

b. A.O.A.C. 公定法: 第 10 版¹⁾の記載にしたがって行なった。

c. 日本薬学会協定法: 衛生試験法⁴⁾の記載にしたがって行なった。

3 種類の測定法についてはすでに前報²⁾において表にまとめて示した通りであるが、その後 IDF 標準法では終点の判定が“1/2~1 分間紅色の消えない点”に変更になったので訂正する。なお A. O. A. C. 公定法においてはフェノールフタレイン指示薬の濃度は 1%, 不溶性脂肪酸の溶出に使用するエタノールの濃度は 95% である。

(ii) 酢酸フィトステロール試験法 (phytosteryl acetate test)

IDF 標準法: International Standard FIL-IDF 32: 1965 にしたがって実施した。

実験成績

純乳脂肪を試料として IDF 標準法, A. O. A. C. 公定法および日本薬学会協定法により測定した結果は Table 1 に示す通りである。本表よりライヘルトマイスル価の 3 法による差は 0.2 以下であり測定法による差はほとんどないことが認められた。ポレンスケ価は薬学会協定法ではやや高く, IDF 標準法ではやや低い値が得られておりその差は 0.5 であった。この差は溶出に使用するアル

Table 1. Determination of Reichert-Meissl and Polenske Values of Milk Fat by Three Different Procedures

Procedures	IDF Standard	A.O.A.C.	Standard Methods of Analysis for Hygienic Chemists*
Reichert-Meissl value	27.6	27.5	27.7
Polenske value	1.1	1.3	1.6

* Authorized by the Pharmaceutical Society of Japan

コールの濃度が IDF 標準法および A.O.A.C. 公定法では 95% であるが日本薬学会協定法では 90% と低くなっていることに由来するものと考えられる。以上示した通り測定値は使用した方法によりポレンスケ価においてわずかに差を生ずることが明らかにされた。したがって測定値を示す際には測定法を明記することが必要である。以下の実験は IDF 標準法によって行なった。

数種食用植物油脂のライヘルトマイスルおよびポレンスケ価の文献値および実測値を示すと Table 2 の通りである。本表よりパーム油およびカボック油のライヘルトマイスル価およびポレンスケ価はほとんど 0 であることが知られる。やし油およびパーム核油の実測値も同表に示された文献値とほぼ一致している。

つぎに市販バター 38 種より抽出した脂肪についてライヘルトマイスル価, ポレンスケ価の測定および酢酸フィ

Table 2. Reichert-Meissl and Polenske Values of Several Vegetable Fats and Oils

Reichert-Meissl Value				
Procedure Fats and oils	Richmond's Dairy Chemistry ⁵⁾	Standard Methods of Analysis for Hygienic Chemists ⁴⁾ *	Japan Oil Chemists' Society ⁶⁾	Actual measurement
Coconut oil	7.4	5~8	5~8	6.4
Palm kernel oil	4.8	—	5~8	4.3
Palm oil	—	—	—	0.6
Kapok oil	—	—	—	0.2
Polenske Value				
Procedure Fats and oils	Richmond's Dairy Chemistry ⁵⁾	Standard Methods of Analysis for Hygienic Chemists ⁴⁾ *	Japan Oil Chemists' Society ⁶⁾	Actual measurement
Coconut oil	16.8	17~18	8.5~18	15.1
Palm kernel oil	—	8.5~11	8.5~18	7.9
Palm oil	—	—	—	0.6
Kapok oil	—	—	—	0.6

* Authorized by the Pharmaceutical Society of Japan

Table 3. Comparison of Reichert-Meissl and Polenske Values with the Results Obtained by the Phytosteryl Acetate Test

No.	Reichert-Meissl value	Polenske value	Judged by R.M.W. and Pol. values	Phytosteryl acetate test	No.	Reichert-Meissl value	Polenske value	Judged by R.M.W. and Pol. values	Phytosteryl acetate test
1	30.8	1.6	—	—	20	27.3	1.4	—	—
2	30.7	1.3	—	—	21	27.2	1.8	—	—
3	30.0	2.3	—	—	22	27.2	1.7	—	—
4	30.0	1.8	—	—	23	27.1	1.7	—	—
5	29.7	2.3	—	—	24	26.9	1.5	—	—
6	29.4	1.6	—	—	25	26.9	1.2	—	—
7	29.3	2.8	—	—	26	26.7	1.3	—	+
8	29.2	2.0	—	—	27	26.6	1.4	—	—
9	29.1	2.2	—	—	28	26.5	3.1	+	+
10	29.0	1.9	—	—	29	26.4	1.1	—	—
11	28.9	2.0	—	—	30	26.3	1.4	—	—
12	28.4	1.9	—	—	31	26.1	1.7	—	—
13	28.4	0.6	—	—	32	25.6	0.6	—	—
14	28.3	1.9	—	—	33	24.3	2.2	+	+
15	28.1	1.3	—	—	34	18.4	1.3	+	+
16	27.8	1.7	—	+	35	16.3	3.0	+	+
17	27.7	1.7	—	—	36	16.1	3.3	+	+
18	27.4	1.4	—	—	37	13.6	3.1	+	+
19	27.3	1.9	—	—	38	13.3	3.5	+	+

Note 1. Fats extracted from commercial butters were used as the test samples

2. +: Foreign fat detected; -: Not detected

3. R.M.W.: Reichert-Meissl value (not less than 24.8)

Pol.: Polenske value (judged by the British Standard, as shown in supplement of Table 4)

Table 4. Ranges of Reichert-Meissl and Polenske Values of Milk Fat

	Reichert-Meissl value	Polenske value
Commentary to the Standard Methods of Analysis for Hygienic Chemists ⁴⁾	24.8~47.7	1.5~3.0
Japan Oil Chemists' Society ⁵⁾	26~34	1.5~3.5
Italy Legge No. 1925 del 12 agosto 1927	≥ 26	2~3.5
United Kingdom Departmental Committee on Butter Regulations (1904)	> 24	depend on the Reichert-Meissl value (see supplement)

Supplement

Upper Limit of Polenske Value (United Kingdom)

Reichert-Meissl value	Polenske value (upper limit)	Reichert-Meissl value	Polenske value (upper limit)
32	3.7	26	2.8
31	3.5	25	2.6
30	3.3	24	2.5
29	3.2	23	2.4
28	3.1	22	2.3
27	2.9	21	2.2

トステロール試験を行なった結果は Table 3 に示す通りである（ライヘルトマイスル価の大きい順に並べてある）。欧米の酪農国ではライヘルトマイスル価およびポレンスケ価は乳脂肪の特数の重要検査項目として国立の検査機関などで測定しており、各国ごとにそれらの値の範囲、平均値および年次変化などが記録されていて、これらの資料に基づいて異種脂肪の混入の有無を判定することができる。しかるに、わが国では国産の乳脂肪に関するこのような資料が存在しない。英国およびイタリアの規格ならびに衛生試験法注解および日本油化学協会により示された範囲をまとめると Table 4 の通りである。ただし英国の規定ではポレンスケ価はライヘルトマイスル価に応じて上限のみを定め、下限については制限していない。したがって本報告ではこれらの資料を参考にしてライヘルトマイスル価は 24.8 以上合格、ポレンスケ価は衛生試験法注解に示された、上限を一率に 3.0 と定める方法には疑問があるので Richmond's Dairy Chemistry に示された英国規格を採用し、下限は別に設けないことにした。このような条件で判定した結果、ライヘルトマイスル価およびポレンスケ価により異種脂肪を含むと認められたものは No. 28, 33~38 の 7 検体であった。これに対して酢酸フィトステロール試験の結果は、陽性のものは No. 16, 26, 28 および 33~38 の 9 検体であった。すなわち No. 16 および 26 は酢酸フィトステロール試験は陽性であるが、ライヘルトマイスル価およびポレンスケ価による判定の結果は陰性であった。酢酸フィトステロール試験は国際酪農連盟により乳脂肪中の異種脂肪検出のための国際標準法として採用されており、異種脂肪検出の基本となる方法であるが、操作が複雑であり、1 検体当りの所要経費もかなり高いので迅速に多数の試料について実施することはできない。この点、ライヘルトマイスル価およびポレンスケ価の測定は比較的容易に実施することができるので異種脂肪検出のための補助的方法として使用できると考える。

考 察

水溶性および不溶性揮発性脂肪酸の滴定によるライヘルトマイスル価およびポレンスケ価の測定は簡便であり、欧米の酪農国では古くから実施されているが、なぜかわが国では乳脂肪の検査にはあまり実用化されなかった。本報告ではわが国の市販バターの脂肪について、酢酸フィトステロール試験と比較した結果、比較的一致することを認め、補助法としては利用しうることを明らかにした。ただし測定条件については成書に示された方法はまちまちであり、しかも本法は一定条件で留出してきた水溶性および不溶性揮発性脂肪酸を滴定するものであるから、条件によって当然、測定値にある程度の差を生ず

ることが考えられる。したがって乳脂肪のライヘルトマイスル価および/またはポレンスケ価の範囲を定める場合には、測定条件を併記する必要がある。乳脂肪を IDF 標準法により測定した場合には、ライヘルトマイスル価は 24.8 以上、ポレンスケ価ではライヘルトマイスル価に応じて 3.7 (R.M.W.=32 のとき)~2.6 (R.M.W.=25 のとき) 以下とそれぞれ範囲を定めて判定するのが適当と考えられる。

要 約

ライヘルトマイスル価およびポレンスケ価はそれぞれ一定の条件下で留出する水溶性および不溶性揮発性脂肪酸量を滴定するものであるから、測定条件によってある程度異なった結果が得られることが考えられる。純乳脂肪を使用して国際酪農連盟 (IDF) 標準法、A.O.A.C. 公定法および日本薬学会協定法により測定した結果、ライヘルトマイスル価はほぼ一致した値が得られたが、ポレンスケ価では日本薬学会協定法ではやや高い値が得られた。植物油脂についての測定値はやし油の R.M.W.: 6.4, Pol.: 15.1, パーム核油の R.M.W.: 4.3, Pol.: 7.9, パーム油の R.M.W.: 0.6, Pol.: 0.6, カボック油では R.M.W.: 0.2, Pol.: 0.6 であった。

乳脂肪のライヘルトマイスル価の範囲は 24.8 以上、ポレンスケ価はライヘルトマイスル価にしたがって 2.6~3.7 以下 (Table 4 参照) と定めるのが適当であると考えられる。市販バター 38 種類について、酢酸フィトステロール試験の成績と比較した結果両法で陽性と判定されたもの 7 検体、酢酸フィトステロール試験のみ陽性のもの 2 検体であった。ライヘルトマイスル価およびポレンスケ価の測定は異種脂肪の検出のための補助的方法として使用することができる。

本報告の概要は昭和 41 年 11 月 18 日の日本食品衛生学会第 12 回学術講演会で発表した。

文 献

- 1) Association of Official Agricultural Chemists: "Official Methods of Analysis of A.O.A.C." 10th ed. p. 421 (1965).
- 2) 慶田雅洋, 中島美千代, 他 3 名: 食衛誌, 7, 455 (1966).
- 3) 津郷友吉, 慶田雅洋, 他 2 名: 同上, 7, 279 (1966).
- 4) 日本薬学会編: "衛生試験法注解" 初版, 111 (1965) 金原出版.
- 5) J.G. Davis, F.J. MacDonald: "Richmond's Dairy Chemistry" 5th ed. (1953) Charles Griffin and Co., London.
- 6) 日本油化学協会編: "油脂化学便覧" 第 4 版, p. 357, 358 (1969) 丸善.