

ノート

酪酸含有量と混合油脂中の乳脂肪の関係*

越 膳 昭**, 出 来 三 男***

1 緒 言

ガスクロマトグラフィーによる油脂の分析法の一つとして、構成脂肪酸をメチルエステル化して分離定量する方法が一般的である。この方法は、メチルエステル化が容易であり、長鎖脂肪酸メチルの蒸気圧が高められる利点がある反面、乳脂肪のように短鎖脂肪酸を含む油脂では、低級脂肪酸の損失が大きく、定量的に分離することは困難とされている。そのため、乳脂肪の構成脂肪酸の分析にあたっては、エステル化に多くの工夫が試みられてきた。¹⁻⁴⁾

短鎖脂肪酸のうち酪酸は、乳脂肪の特徴的な脂肪酸であり、酪酸価は混合油脂中の乳脂肪の含有量を求める場合の指標として重要である。混合油脂中から異種脂肪を検出する方法には、構成脂肪酸の組成比⁵⁾、ステロイドの種類と含有量から確認する方法⁶⁾が行われているが、ステロイドによる方法は、定量的に分離するのが困難であり、現在では定性的に利用されているにすぎない。著者らは、油脂のトリグリセリド分布をガスクロマトグラフィーにより分析し、乳脂肪に添加されている異種脂肪の含有量を求める方法⁷⁾について検討してきた。このトリグリセリド組成から異種脂肪を確認する方法は、定性的には極めて有効であるが、定量的には、各トリグリセリドピークがテーリングするため再現性に問題がある。従って、混合油脂の分析法として、ガスクロマトグラフィーによるトリグリセリド分布と構成脂肪酸組成の分析を併用する方法を採用している。

ここでは、乳脂肪を主成分とする混合油脂の構成脂肪酸をガスクロマトグラフィーで定量する場合のエステル化の方法、ことにメチルエステル化においてほとんど損失する酪酸のプロピルエステルとしての分離定量について検討し、この方法を混合油脂中の乳脂肪の定量に応用した。

2 実験方法

2・1 試料

乳脂肪は農林省畜産試験場から分譲されたものである。また、オレオオイルは日本油脂 KK が牛脂から製造したものである。やし油、カカオ脂、牛脂は市販品のものを用いた。

2・2 ガスクロマトグラフィーの条件

装置：島津 4 BMPF, カラム充填剤は、Chromosorb GAW(80~100 メッシュ)に Diethyleneglycol succinate を 20% コーティングしたものを用いた。カラム材質と長さ：ガラスカラム, 2 m × 3 mm, カラム温度：170 , 注入口温度：230 , キャリヤーガス：ヘリウム 60 ml / min .

ピーク面積は、島津インテグレーター ITG - 2 A を用い、Threshold 20 μ V, Delay 5 sec, Peak detector 20 μ V / min の条件で測定した。

2・3 脂肪酸のプロピルエステル化

試料約 0.3g を試験管にとり、0.6N ナトリウムプロピレート溶液 1.5ml を加え、沸騰水浴中で 5 分間加熱する。加熱終了後、ただちに水を加えてよく振とうし、100ml 容のメスフラスコに移し入れ、少量の水で試験管を洗浄

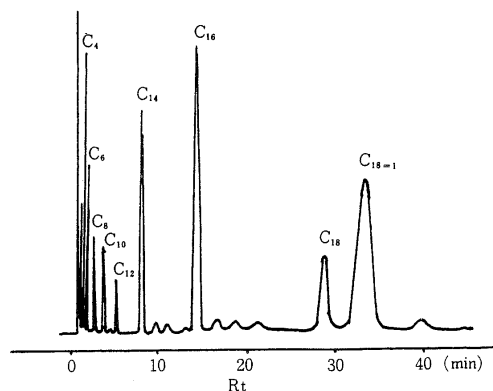


Fig.1 Gas chromatogram of fatty acid propyl esters prepared from butterfat

* 本報を「混合油脂中の乳脂肪の分離定量(第3報)」とする。

** 横浜税関分析室 横浜市中区海岸通り1-1

*** 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

(2～3回)し、洗液は先のメスフラスコに入れる。これに10%食塩水5mlを加え、水で100mlにしたのち、エチルエーテル2～3mlを加えて激しく振とうする。これを数分間室温に静置し、分離したエーテル層をガスクロマトグラフィーの試料とした。

3 結果及び考察

3・1 酪酸プロピルエステルと乳脂肪含有量との関係
乳脂肪をナトリウムプロピレート溶液でエステル化したもののガスクロマトグラムをFig.1に示した。

Fig.1からわかるように、カラム温度170℃の条件でC₄、C₆の短鎖脂肪酸プロピルエステルのピークが明瞭に現われており、これらピークの相互分離は満足すべきものであり、C₁₄～C₁₆脂肪酸エステルの分離も良好であった。また、藤川ら⁸⁾が指摘しているプロピルアルコールの影響も、このエステル化条件では、ほとんど無視することができる。一方、油脂のプロピルエステル化の際に、反応液を室温に放置したものと100℃で加熱したときの酪酸プロピルの含量変化を比較すると、Table 1に示したように、加熱による影響はそれほど顕著に現われていない。

Table 1 Effect of the temperature on the interesterification

Butterfat	Propyl butyrate contents (%)		
	Room temp.	100℃ (5min)	100℃ (10min)
A	3.50	3.63	3.98
B	3.70	3.65	3.41

乳脂肪に牛脂、やし油、オレオオイル又はカカオ脂をそれぞれ1%、5%、10%、20%、30%の割合で添加した2種混合油脂について、プロピルエステル化し、酪酸プロピルエステルの含有量の変化をガスクロマトグラフィーにより検討した。

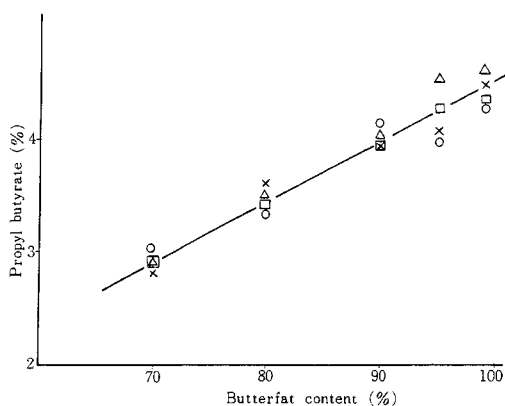


Fig.2 Relation between propyl butyrate contents and butterfat contents in mixed fats

○ Beef fat mixture, □ Coconut oil mixture, △ Oleo oil mixture, × Cacao fat mixture,

Fig.2に示したように、乳脂肪の含有量が少ないものでは、酪酸プロピルエステルの割合も低下しており、酪酸プロピルエステルと混合油脂中の乳脂肪含有量との間に多少の変動はあるが、ほぼ直線関係が認められた。この関係は、乳脂肪に添加された油脂の種類に無関係であ

Table 2 Comparison of butterfat contents obtained by GC-method with that of calculated from butyric acid value

Mixed fat		Butter fat content (Found)		Mixed fat		Butter fat content (Found)	
	Ratio (%)	GC-M*	B. A. V-M**		Ratio (%)	GC-M*	B. A. V-M**
Butterfat	99			Butterfat	99		
Coconut oil	1	101.6	85.7	Oleo oil	1	95.8	93.3
Butterfat	95			Butterfat	95		
Coconut oil	5	100.2	85.7	Oleo oil	5	95.6	92.8
Butterfat	90			Butterfat	90		
Coconut oil	10	92.6	82.5	Oleo oil	10	90.0	86.4
Butterfat	80			Butterfat	80		
Coconut oil	20	84.4	73.0	Oleo oil	20	83.3	80.9

* CG-method

** Butyric acid value method

った。従って、予め混用される原料乳脂肪の酪酸含有量が既知であるものについては、その酪酸含有量を用いて作成した乳脂肪含有量との理論検量線から、乳脂肪の含有量を求めることができる。

3・2 酪酸価との比較

乳脂肪の酪酸価は、産地、製造時期などにより多少の変動があり、外国産乳脂肪は、国産乳脂肪よりやや、高い酪酸価を示すとされている。しかし、平均して乳脂肪の酪酸価は 20 という数値が使用されている。

ここでは、乳脂肪にやし油又はオレオオイルを各種割合に添加した混合油脂について、酪酸価から乳脂肪の含有量を計算し、ガスクロマトグラフィーにより作成した酪酸プロピルエステルと乳脂肪含有量との検量線から定量した結果を比較した。

Table 2 は、混合油脂の乳脂肪含有量を示したものである。すなわち、酪酸価から求めた乳脂肪の含有量は、いずれの場合も、一般に低い値を示す傾向がある。

一方、ガスクロマトグラフィーでは、やし油の場合、いずれも高い値を示しており、5 %程度の添加では異種

脂肪の混在は判別できない。オレオオイルの場合も、ガスクロマトグラフィーによる結果にバラツキがみられるが、いずれの場合も異種脂肪が 20%以上添加されたものでは、ほぼ実験値と理論値が近似している。

乳脂肪に 2 種の異種脂肪を添加した混合油脂について行った結果を Table 3 に示した。酪酸価及びガスクロマトグラフィーから得た値はいずれも理論値との間に差があるが、ほぼ 5 %以下の差で乳脂肪を定量できた。この方法では、乳脂肪の特徴脂肪酸である酪酸を定量することにより乳脂肪含有量を求めているので、酪酸を含む異種脂肪と、乳脂肪との混合油脂には適用できないが、乳脂肪に 2 種以上の異種脂肪を添加したものにも応用できる利点がある。

4 要 約

乳脂肪を主成分とする各種の混合油脂中から乳脂肪を定量するために、酪酸プロピルエステルのガスクロマトグラフィーによる分離条件を検討した。0.6N ナトリウムプロピラート溶液を用いてインターエステル化を行い、脂肪酸のプロピルエステルを食塩で塩析して分取したものをガスクロマトグラフィーで分離した。カラム充てん剤として DEGS (20%) を用い、カラム温度 170 の条件で、 $C_4 \sim C_{18}$ 脂肪酸プロピルエステルの相互分離は良好であり、プロピルアルコールの影響は酪酸プロピルエステルの分離に全く影響を与えなかった。

ガスクロマトグラフィーにより求めた酪酸プロピルの含有量と混合油脂中の乳脂肪含有量との間には直線関係がある。この方法により乳脂肪中に牛脂、やし油、オレオオイル、カカオ脂などを含む混合油脂から、乳脂肪を定量し、酪酸価から求める方法と比較した。

Table 3 Results of quantitative analysis of mixed fat

Mixed fat		Butterfat contents (%)	
	Ratio (%)	GC-method	B. A. V.-method
Butterfat	70	73.4	74.7
Oleo oil	10		
Cacao fat	20		
Butterfat	80	78.6	82.7
Coconut oil	10		
Beef fat	10		

文 献

- 1) L. D. Metcalfe and A. A. Schmitz: *Anal. Chem.*, **33**, 363(1961).
- 2) K. Oette and E. H. Ahrens, Jr: *ibid.*, **33**, 1847(1961).
- 3) L. D. Metcalf, A. A. Schmitz, and J. R. Pelka: *ibid.*, **38**, 514(1966).
- 4) V. R. Bhalarao and F. A. Kummerow: *J. Dairy Sci.*, **39**, 956(1956).
- 5) 今村正男, 新谷肋, 高木嘉寿子, 松本太郎: 油化学, **16**, 618(1967).
- 6) 慶田雅洋, 斉藤芳枝, 長尾昭雄, 津郷友吉: 食衛誌, **7**, 388(1966).
- 7) 出来三男, 加藤時信, 蒲谷恭一: 本誌, No.12, 11(1972).
- 8) 藤川琢馬, 浜島守男, 安田耕作: 油化学, **20**, 138(1971).

Determination of Butterfat in Mixed Fats(3)

Relation between Butyric Acid and Butterfat Content in Mixed Fats

Akira ECHIZEN*, Mitsuo DEKI**

*Yokohama Customs Laboratory, 1-1, Kaigandori, Naka-ku, Yokohama-shi, Japan

**Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, Japan

—Received Sep., 14, 1974—