

資料

油脂のガスクロマトグラフィー

浅野成子*, 達家清明**

1 はじめに

関税率表上, 油脂はバターが第 04.03 号に, カカオ脂が第 18.04 号に特掲されているが, その他は第 15 類に細分されている。これら油脂の定性は, 従来, 物理化学的特数, 構成脂肪酸やステリン類などの分析によって来た。近年, 油脂のトリグリセリドを直接ガスクロマトグラフで測定することが行われ, これによって油脂の定性や, 混合油脂の定性・定量をしようとする試みがなされており, ^{1)・3)} 税関分析においても出来ら⁴⁾の研究がある。しかしそれらに示されたガスクロマトグラムを実際に日常分析に利用しようとするとき, 測定方法や測定条件の相違, 測定結果の不完全さの故に, 充分利用できないこともしばしばであった。そこで我々はこれらのガスクロマトグラムの比較及び標準化の試みの基礎として, 現在までに入手できた比較的 origin の明らかな油脂のガスクロマトグラムを一定の条件で測定し, 今後の分析に役立てることを試みた。併せてガスクロマトグラムを測定する際に気付いたこともいくつか述べてみたい。

測定に用いた試料を Table 1 に示す。

2 実験

測定には柳本製作所 GCG550-FT 型ガスクロマトグラフを用い, 試料は約 10% の二硫化炭素溶液とし, ほぼ 1 μ l を注入した。測定条件を Table 2 に示す。

2.1 ピークの同定について

ピークの炭素数(構成脂肪酸の炭素数の和)は, 文献との対照や, それにより炭素数が確実に決定できたものを内部標準として用いた。また, 試薬 Triolein も標準として用いた。測定条件, 特に試料の注入量の多少で, 後に述べるようなピーク強度の逆転がみられるので, この点には特に注意した。

2.2 エステル交換油について

トリグリセリドのパターンを油脂の定性に, また, 混合されているかどうかの判定に用いることは, トリグリセリド分布が異なっている油脂間では非常に有効である。しかし, これはあくまでもその油脂が天然のままであって, エステル交換を受けていない場合についてのみ言えることである。エステル交換により, トリグリセリドの分子量分布は平均化し, そのクロマトグラムは単に混合したものにみられるような, それぞれの油脂に特徴的なパターンを重ね合わせたものとは全く異なったものとなる。従ってそのパターンを比較検討することで, エステル交換されているかどうかの判定も可能となるであろう。Fig. 1 に W. R. Eckert により発表された³⁾ coconut oil,

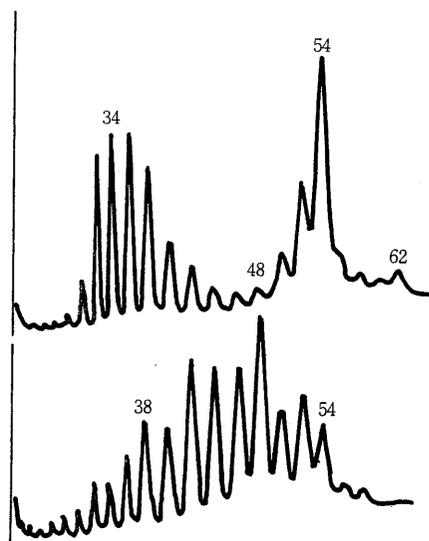


Fig.1 Gas chromatograms of mixture of coconut oil, rape seed oil and groundnut oil

Before interesterification (above),
After interesterification (under)
(W.R.Eckert(1973))

rape seed oil 及び ground-nut oil を混合したもののエステル交換前後の典型的なパターンを示す。

* 大阪税関分析室 大阪市港区築港4丁目10番3号

**大阪税関伊丹空港税関支署 大阪府豊中市蛍池西町3-555

Table 1 List of oil and fat samples

Sample	Source	Note	Fig.No.
Butter	Australia		2
Butter oil	Amalgamated Co-operative marketers Australia		3
Pure ghee			4
Hog grease	New Zealand		5
Beef tallow	Osaka Customs Laboratory	Heat extracted from meat	6
Mutton fat	"	"	7
Shea butter			8
Neat's-foot oil	Salem oil & Grease Co; U. S. A.		9
Soy bean oil	K. K. Yamakei, Japan		10
Ground-nut oil	Osaka Customs Laboratory	Extracted from seed	11
Rape seed oil	"	"	12
"	Canada		13
Sunflower seed oil	Osaka Customs Laboratory	Extracted from seed	14
Cotton seed oil	U. S. A.		15
"	U. S. S. R.		16
Olive oil	K. K. Kishida, Japan		17
Palm oil	Malaysia		18
Palm kernel oil			19
Linseed oil	K. K. Kishida, Japan		20
Castor oil	Osaka Customs Laboratory	Extracted from seed and acetylated	21
Sesame seed oil	K. K. Nakarai, Japan		22
Safflower oil	Osaka Customs Laboratory	Extracted from seed	23
Rice bran oil	China		24
Corn oil	K. K. Nakarai, Japan		25
Irippe seed oil	Holland		26
Hydrogenated Beet fat	New Japan Chemical Co. Ltd, Japan		27
Hydrogenated fish oil	"		28
Hydrogenated sperm oil	"		29
Hydrogenated soy bean oil	U. S. A.		30
High hydrogenated rapeseed oil	New Japan Chemical Co, Ltd, Japan		31
Hydrogenated rape seed oil	"		32
Hydrogenated palm kernel oil	Singapore		33
Cocoa butter	Osaka Customs Laboratory	Extracted from seed	34
Triolein (Ep grade)	Tokyo kasei kogyo Co. Ltd; Japan		35

2・3 クロマトグラム

各種油脂のクロマトグラムを Fig.2~35 に示す。

2・3・1 Rape seed oil について

Rape seed oil はエルカ酸を多く含んでいるが、品種改良によりエルカ酸の含有量の少ない油も作られている。

Fig.12 と 13 及び Fig.31 と 32 は、各々エルカ酸の含有量が

高いものと、低いものに対応していると考えられる。

2・3・2 Cotton seed oil について

Fig.15 に2種のガスクロマトグラムを示すが、これは同一の油脂を少し濃度を変えて測定したものである。注入量の多いAではピーク強度は $C_{52} < C_{54}$ であり、注入量の少ないBでは逆転している。これは C_{50} 以上の高炭素数

Table 2 Analytical conditions for GLC

Column: Glass, 0.3m×3 mm
Supported material: Chromosorb W (AW) 60-80 mesh
Liquid material: Dexsil 300GC 5 %
Column temp.: 200~350°C
Programmig rate: 6 °C / min
Carrier gas: He
Detector: FID
He flow rate: 50ml / min.
H ₂ flow rate: 50ml / min.
Air flow rate: 1.0 l / min.
Detector temp.: 380°C
Injection temp.: 330°C
Chart speed: 5 mm / min.

のトリグリセリドでは、炭素数が大きいほどカラムに吸着されやすく²⁾、このカラムへの吸着の影響が、試料量の少ない場合には、顕著に現れるためと考えられる。この現象は、cotton seed oil や palm oil のように高炭素数グリセリドのピーク強度が接近している場合によくみら

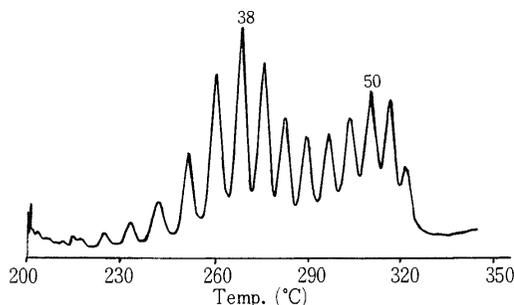


Fig.2 Gas chromatogram of butter

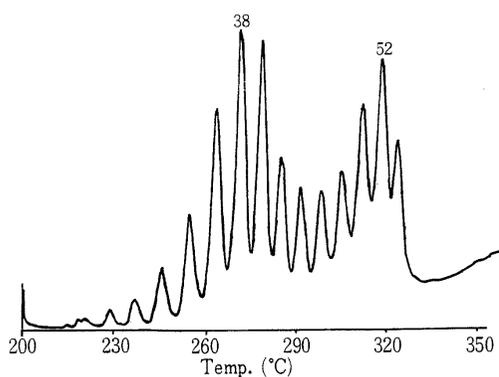


Fig.3 Gas chromatogram of butter oil

れるが、この傾向はその他の油脂についても同様であるので、特に定量の場合には十分注意することが必要と考えられる。また、それが原因で文献との比較において、ピーク炭素数の対応を誤ることもあるので、この点についても注意が必要であろう。Fig.16 に示した cotton seed oil は、かなり粘度が高く変質が進んでいるものと思われる。変質、分解が進んだ油脂では、相対的に、高炭素数 C₅₀ ~ C₅₄ のピーク強度が著しく減少している。この傾向は長期間（約 10 年）を経た牛脂、豚脂でもみられる。

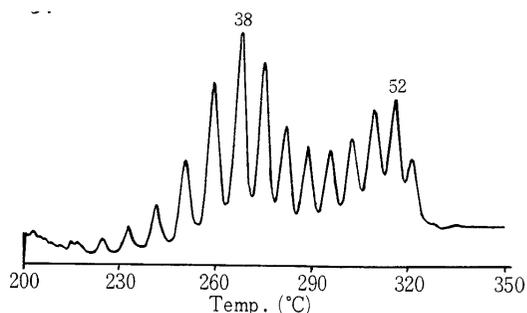


Fig.4 Gas chromatogram of pure ghee

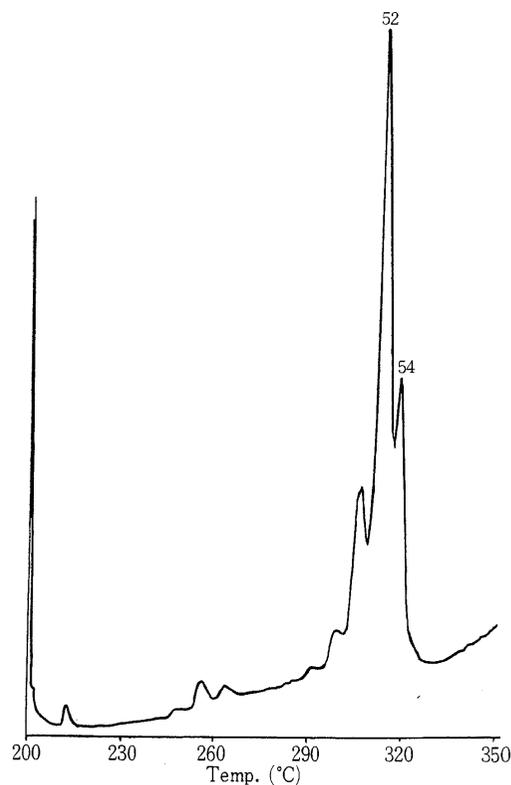


Fig.5 Gas chromatogram of hog grease

2・3・3 Castor oil について

Castor oil はその -OH 基のために ,カラムへの吸着

,分解が起こり,測定条件を色々と変えてもガスクロマトグラムを測定できなかった。そのため -OH 基を acetyl 化後測定したが,リシノレイン酸を含むすべてのトリグリセリドが1つのピークになり,分離できなかった。

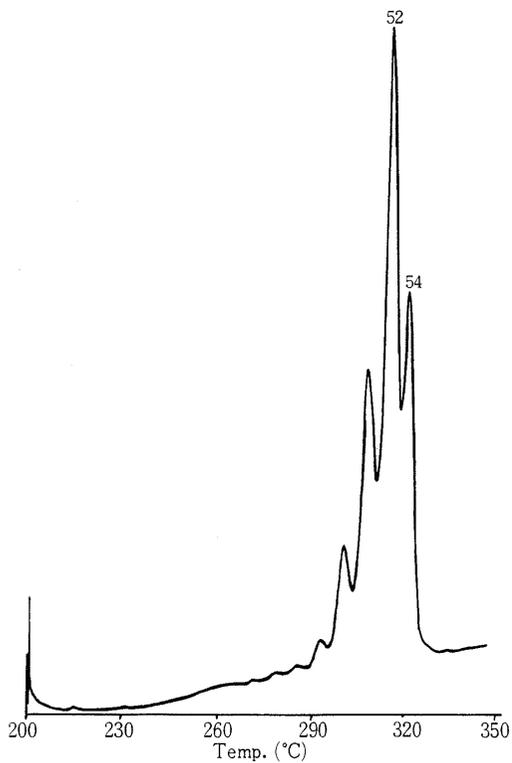


Fig.6 Gas chromatogram of beef tallow

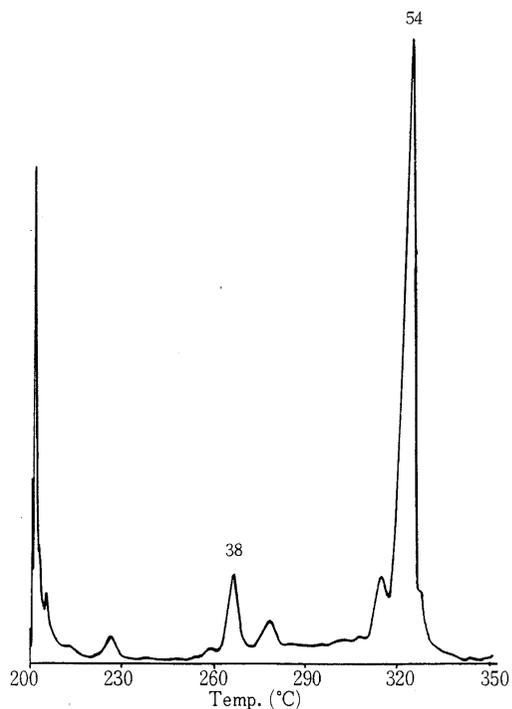


Fig.8 Gas chromatogram of shea butter

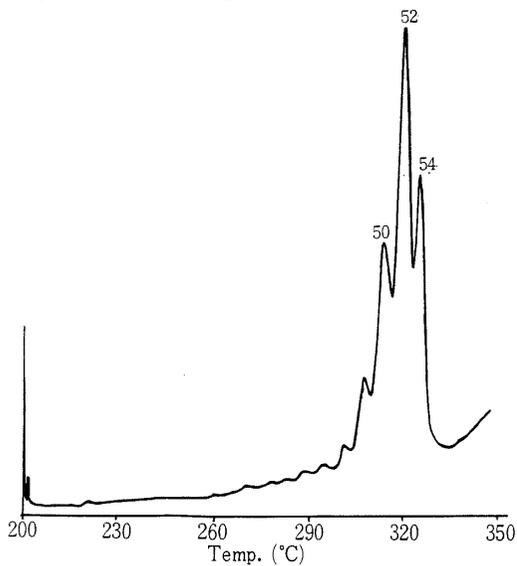


Fig.7 Gas chromatogram of mutton fat

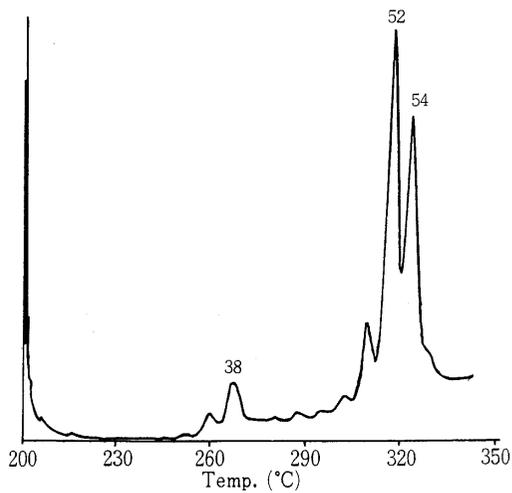


Fig.9 Gas chromatogram of neat's-foot oil

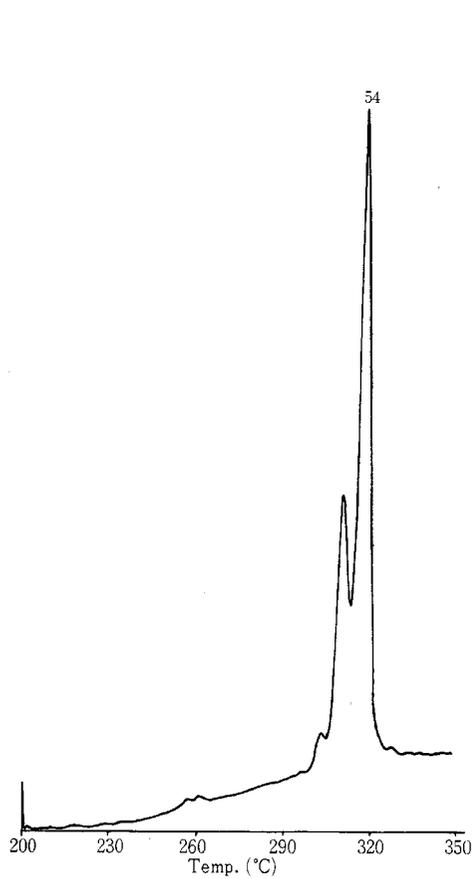


Fig.10 Gas chromatogram of soy bean oil

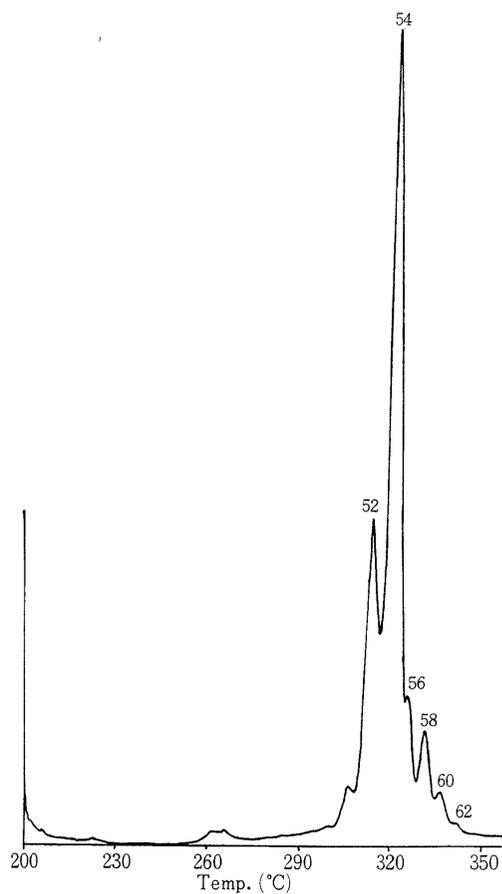
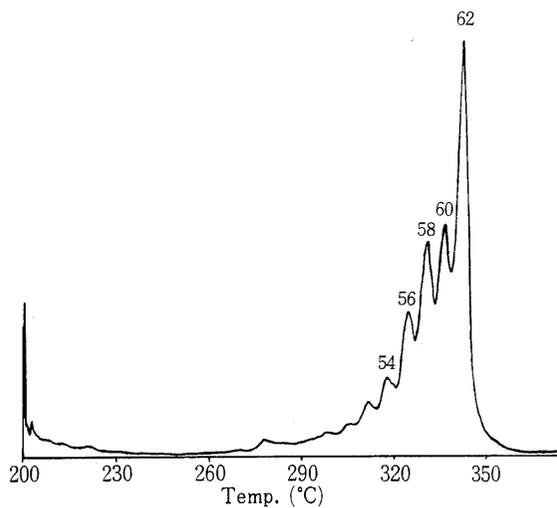


Fig.11 Gas chromatogram of ground-nut oil

Fig.12 Gas chromatogram of rape seed oil
(Japan)

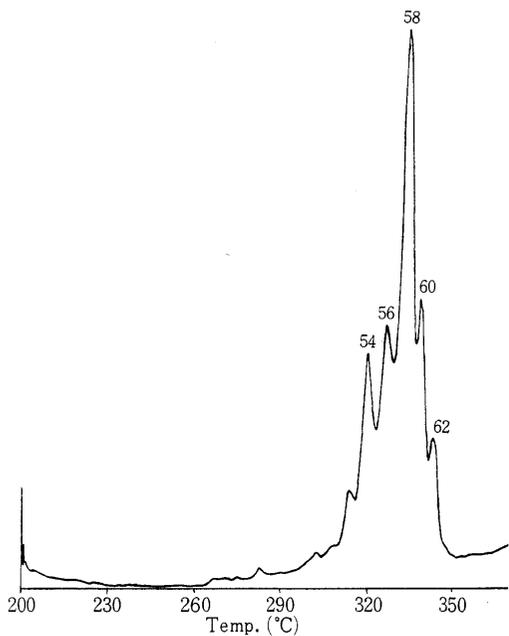


Fig.13 Gas chromatogram of rape seed oil (Canada)

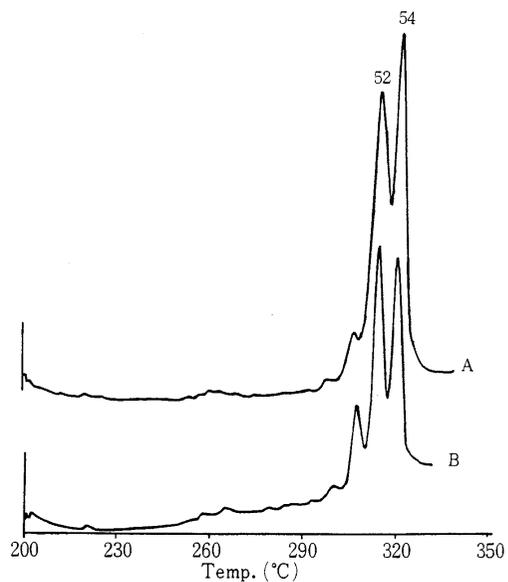


Fig.15 Gas chromatograms of cotton seed oil (U.S.A.)

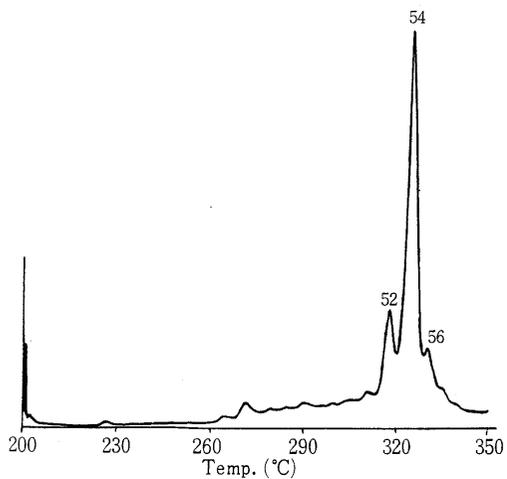


Fig.14 Gas chromatogram of sunflower oil

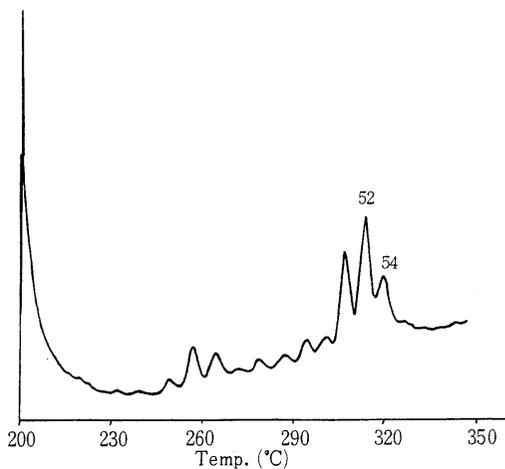


Fig.16 Gas chromatogram of cotton seed oil (U.S.S.R.)

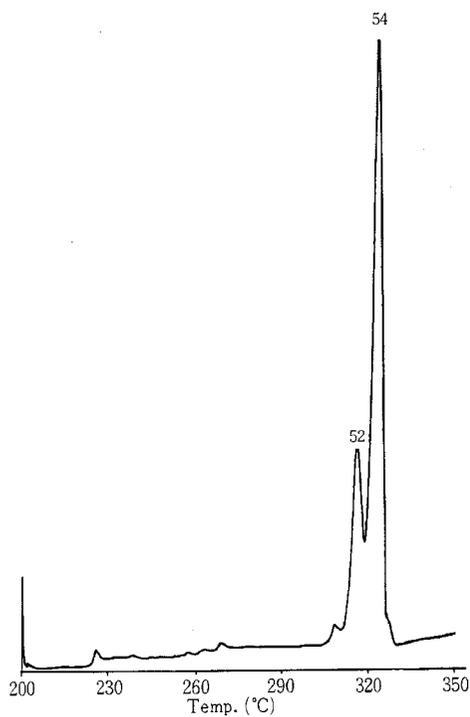


Fig.17 Gas chromatogram of olive oil

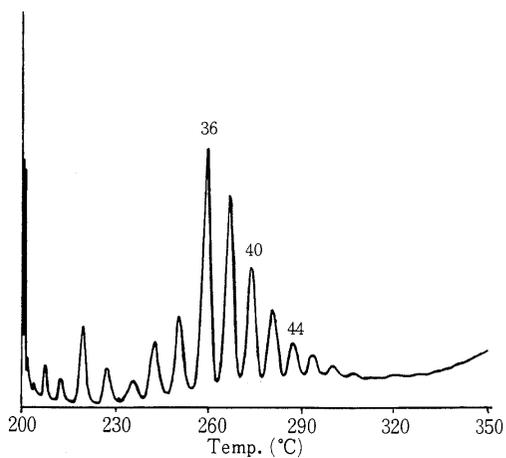


Fig.19 Gas chromatogram of palm kernel oil

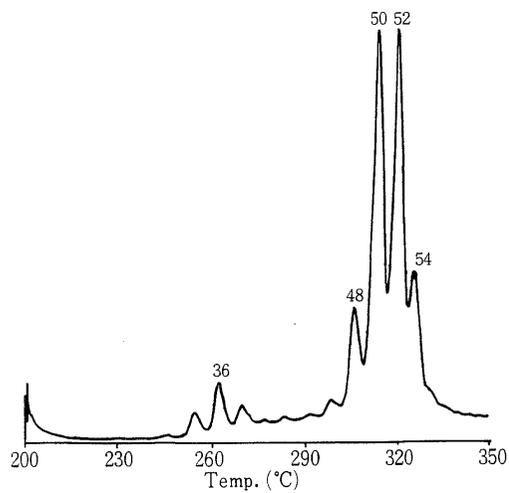


Fig.18 Gas chromatogram of palm oil

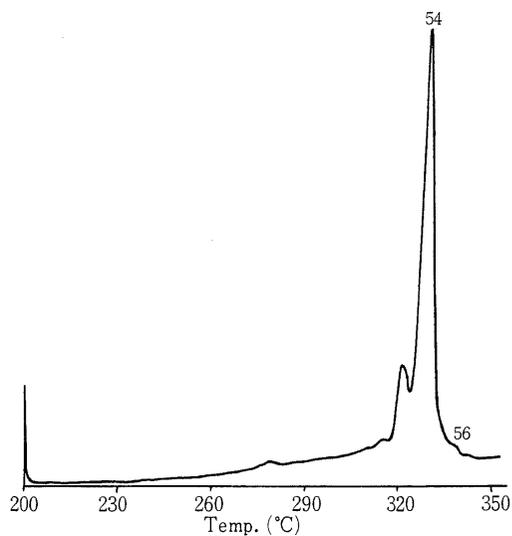


Fig.20 Gas chromatogram of linseed oil

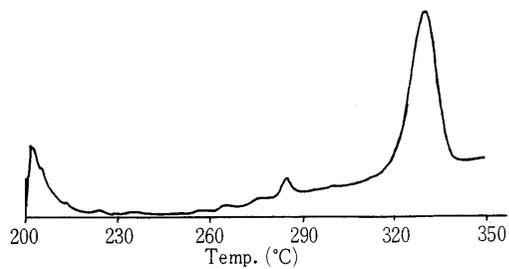


Fig.21 Gas chromatogram of acetylated castor oil

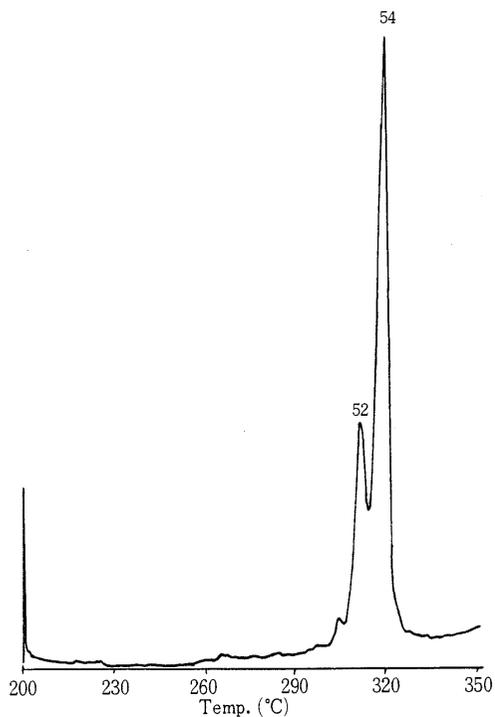


Fig.22 Gas chromatogram of sesame seed oil

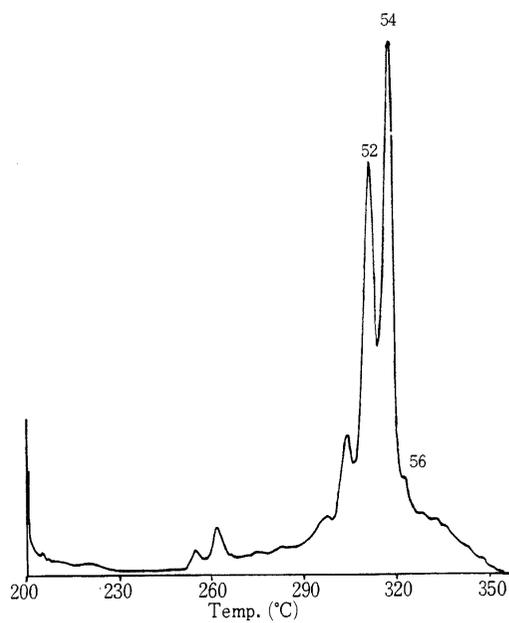


Fig.24 Gas chromatogram of rice bran oil

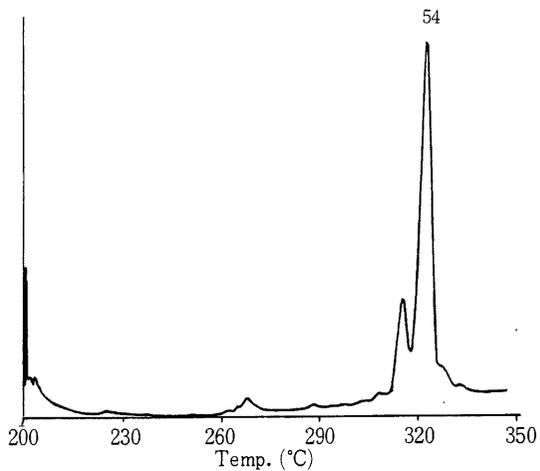


Fig.23 Gas chromatogram of safflower oil

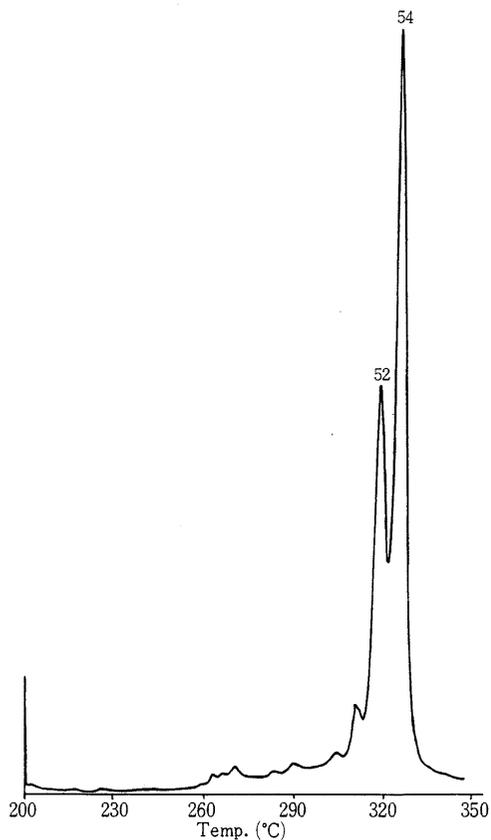


Fig.25 Gas chromatogram of corn oil

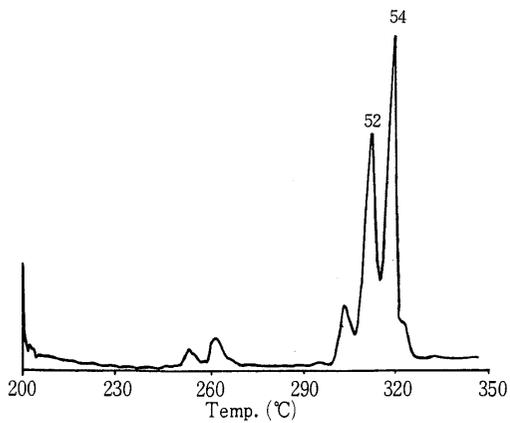


Fig.26 Gas chromatogram of irippe seed oil

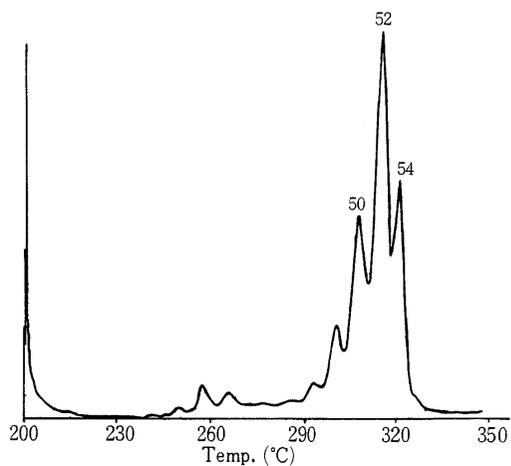


Fig.27 Gas chromatogram of hydrogenated beef fat

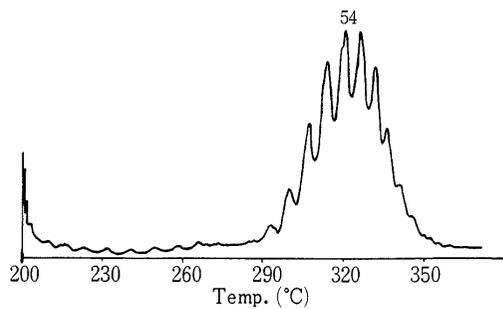


Fig.28 Gas chromatogram of hydrogenated fish oil

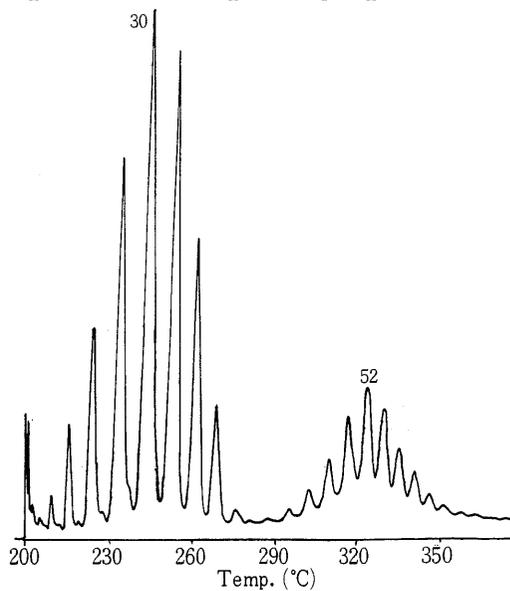


Fig.29 Gas chromatogram of hydrogenated sperm oil

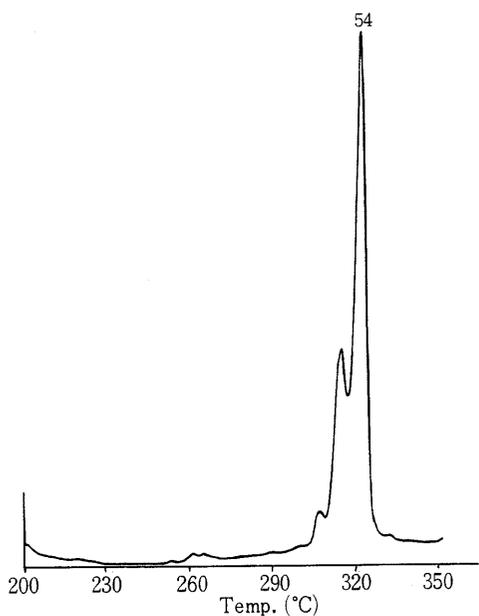


Fig.30 Gas chromatogram of hydrogenated soy bean oil

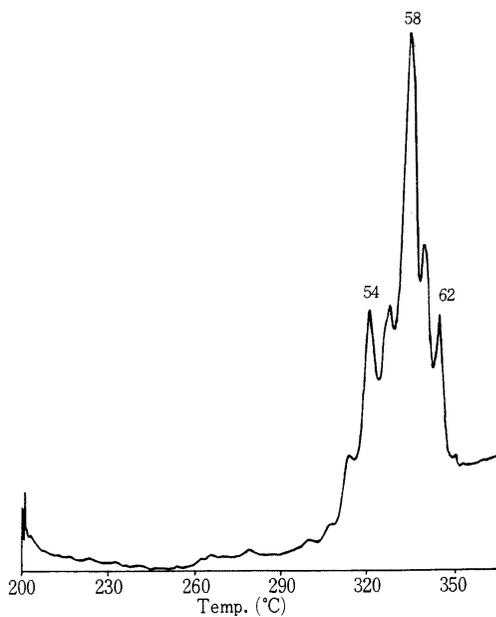


Fig.32 Gas chromatogram of hydrogenated rape seed oil

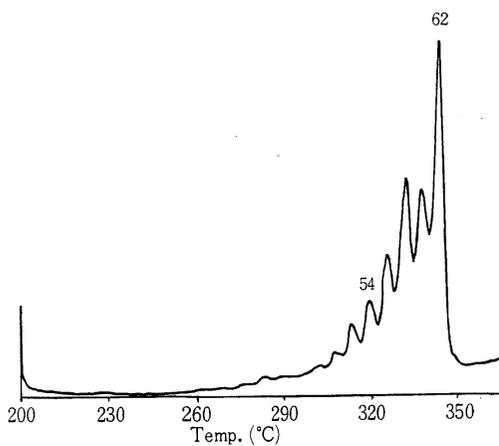


Fig.31 Gas chromatogram of high hydrogenated rape seed oil

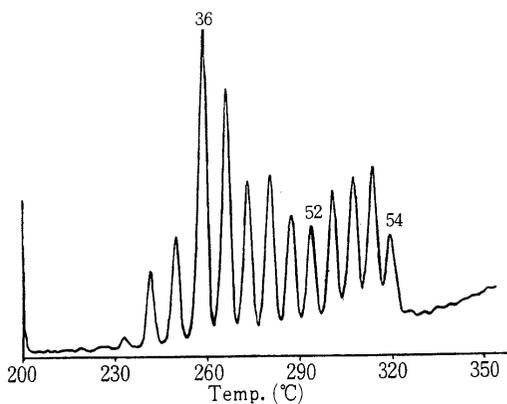


Fig.33 Gas chromatogram of hydrogenated palm kernel oil

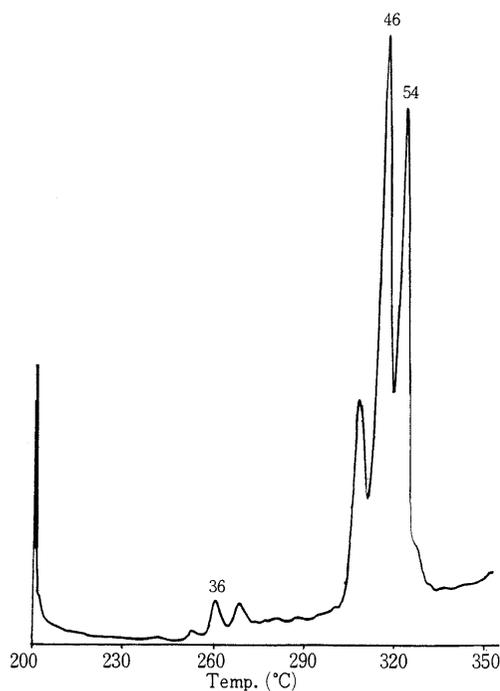


Fig.34 Gas chromatogram of cocoa butter

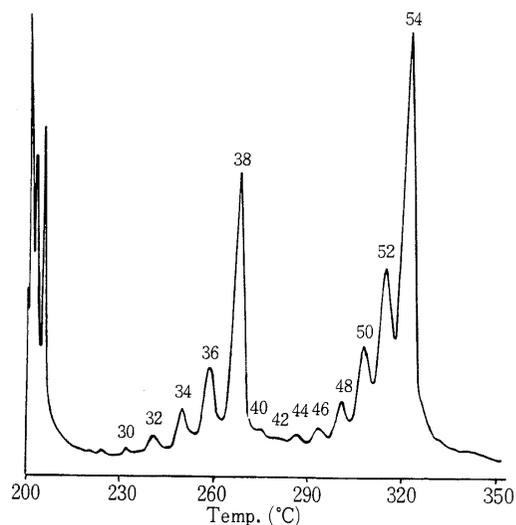


Fig.35 Gas chromatogram of triolein

3 おわりに

本実験に際し、種々の試料を御提供戴いた京都府立大学農学部農芸化学科第2講座野田万次郎教授及び新日本理化株式会社並びに当閣輸入部各位の御好意に対し、心

から感謝の意を表する次第である。

標準試料及び測定には細心の注意を払ったつもりであるが、今回は定量的な取扱いをすることができなかった。本稿が 税関分析においていくらかでもお役に立てば幸いです。

文 献

- 1) 佐藤克哉, 松居正己, 池川信夫: 分析化学, 22, 954(1966) .
- 2) 磯田好弘: 油化学, 22, 475(1973) .
- 3) W. R. Eckert: Fette Seifen Anstrichm., 75, 150(1973) .
- 4) 出来三男, 加藤時信, 蒲谷恭一: 本誌, No.12, 11(1972) .

Gas Liquid Chromatography of Oil and Fat

Shigeko ASANO*, Kiyooki TATSUKA**

*Osaka Customs Laboratory, 4-10-3, Chikko, Minato-ku, Osaka-shi, Japan

**Osaka Customs, Itami Airport Branch Customs, 3-555, Hotarugaike Nishimachi, Toyonaka-shi,
Osaka-fu, Japan

Received Sep., 14, 1974