油脂結晶の温度変化での挙動

海老原 善隆*

Behaviour of oils and fats in food products caused
by temperature change

Yoshitaka EBIHARA*

Development Research Institute, Hannan R&D Center, Fuji Oil Co., Ltd.,
Sumiyoshi-cho 1, Izumisano-city, Osaka, 598 Japan

はじめに

油脂は温度変化と共に相変化を起こし、液体から固体、固体脂は更に経時的にエージングでより安定な結晶構造へと変化（結晶多形）^{1)~3)}を示す。

食用油脂の代表的な用途を図1に示すが、油脂を主成分とする食品の多くは、温度変化によるこの油脂の相変化、結晶構造変化から来る問題を有している。油脂が原因で生じる物理的变化は、単に食品が硬くなる、軟らかくなるに止まらず、二次的に油脂移行や乳化破壊等（表1）の意外に多くの問題の原因となっている。

ここではチョコレートにおけるファットブルーム（白変化）現象を中心として、食品でのいくつかの事例を通して食品中の油脂結晶の温度変化での挙動を紹介した

い。

1. チョコレートのファットブルーム

(1) ファットブルームの原因

チョコレートのファットブルーム（以下単にブルームと呼ぶ）はチョコレート中の油脂が溶解もしくは経時的変化等により粗大結晶となり白変化する現象である^{4)~6)}。

チョコレート中には油脂が30~40%含まれており、油脂（ココアバター）の組成は表2の如くで主成分はPO

表1 食品中の油脂が温度変化でもたらす物理的影響

油脂の変化	主なもたらされる物理的变化
液相→固相	硬化、収縮、ひび割れ、乳化破壊
固相→液相	軟化、油脂移行、体積膨張、乳化破壊
固相での変化	結晶粗大化、硬化(口溶け低下)、加水分解

表2 ココアバターのトリグリセリド組成 (%)

産 地	U ₁ トリグリセリド			U ₂ トリグリセリド	
	POP	POS	SOS	POO	SOO
Ivory Coast	15.3	36.6	25.7	3.5	4.1
Malaysia	14.8	38.0	29.4	2.3	2.5
Brazil	15.4	36.3	24.6	4.5	5.3

U₁：一不飽和，U₂：二不飽和

P：パルミチン酸，O：オレイン酸，S：ステアリン酸

図1 食用油脂の用途

* 不二製油株式会社食品研究所（〒598 大阪府泉佐野市住吉町1）

表3 対称トリグリセリドの結晶形と融点⁷⁾

結 晶 形	POP	POS	SOS	ココアバター
γ (Sub α)	12	18	23	16~18
α	22	26	30	21~24
β'	29~35	33	37~42	27~29
β	38	38~40	43~44	34~35

S (2-オレオパルミトステアリン) を中心とする 対 称トリグリセリドから成る。対称トリグリセリドはユニークな結晶多形現象を示し (表3), 温度変化により安定化した結晶は粗大化してチョコレートの表面で白変化する。これが一般的に言われるチョコレートのブルームである。

ブルームに関しては、最終的には油脂結晶の分離・粗大化が直接の原因であるが、そこに至る発生原因は次の如きが考えられ、必ずしも単純なものではない。

*ブルーム発生原因

- ① チョコレートの高温溶解：結晶溶解→油分離、結晶の固化
- ② チョコレートの調温 (テンパリング) 不足：不安定結晶の成長→溶解、結晶の粗大化
- ③ 長期保存での結晶変化：結晶転移→安定結晶となり粗大化
- ④ 油脂移行：結晶の液油への溶解→再結晶、粗大化

(2) ブルームの防止法

1) 結晶転移/成長阻害 結晶転移速度は温度依存性で、低温に保存しておくと結晶形の変化は起こり難くブルーム発生の速度を遅らせることが出来る。チョコレートを冷凍庫に保存しておくと、いつまでも口溶けの良いフレッシュな品質が保たれる。

対称トリグリセリドの中では、低温に保持される時、SOS (2-オレオジステアリン) が結晶安定化速度が遅く、SOS 含量を増やしてブルーム耐性を付与したものが CBE (Cocoa Butter Equivalent) と呼ばれるココアバター代用脂である。口溶けをココアバターと同じく保つ為、同時に POP (2-オレオジパルミチン) 脂も増量される。

より積極的には、結晶転移、又は結晶成長阻害剤の添加がある。ソルビタンエステル系、シュガーエステル系の乳化剤、構造的に類似のジグリセリド、トリグリセリド等が効果的である。後者の例として PPO, SSO, BBO (B : ベヘン酸), ヒドロキシ脂肪酸を有するトリグリセリドがあり、対称トリグリセリドのパッキングを阻害する。SSO 脂につきX線回折的に結晶転移の阻害

を見たのが図2で、顕微鏡的に結晶成長速度の遅延を調べた結果が表4である。チョコレートを試作し、サイクル保存テストを行った SSO脂の実際の効果を表5に示すが、チョコレートへの5%の添加により34℃でもブルームの発現が抑えられている。

また、油脂の種類は異なるが、ラウリン系脂のコンパウンドチョコレートにおいて、シュガーエステルの脂肪酸の鎖長がラウリン酸に近いものがブルーム防止により効果があるという図3の結果は興味深い。

参考までに、対称トリグリセリドの結晶転移速度については、佐藤等が精力的に研究を行っている。また、ブルームは、固相転移が原因である、との説を唱えている^{8)~10)}。

2) 結晶の微細化 ブルームは結晶の粗大化したものであり、生成結晶を細かく出来ればブルームを防止で

3.65 Å / 4.00 Å

保存サイクル回数 (at 17℃ ↔ 32℃)
ココアバター安定結晶 V (β_2) 4.00 Å がメインピーク
VI (β_1) 3.65 Å "
↓
結晶転移度 = 3.65 Å 強度 / 4.00 Å 強度

図2 X線回折による結晶転移の解析

表4 SSO 脂によるココアバターの結晶成長阻害 (顕微鏡観察による)

添 加 脂	結晶成長速度 (-10^{-4} mm/sec)	相対速度(重量)
ココアバターのみ	4.3818	1.0
5% SSO 脂	3.0855	0.34

表5 チョコレートでの保存テスト (18℃×12hr ↔ 34℃×12hr)

添 加 脂	1WK	2WK	3WK	4WK	5WK
ココアバターのみ	+	+++	+++		
代用脂 (CBE)	±	++	+++		
5% SSO 脂	-	-	-	±	±

- : ブルーム発現なし, + : 僅かに, ++ : 明確, +++ : かなりの部分

図3 各種脂肪酸シュガーエステルのブルーム防止効果

きる。この目的の為に高融点の液油の極度硬化油が使用される。 C_{22} の脂肪酸基を有するナタネ油の如き長鎖トリグリセリド^{11), 12)}はその代表例である。しかし、ココアバターとの結晶の異種性からそれ程強いブルーム防止効果は期待出来ない。

3) シード剤 チョコレートが高温で溶解するブルームについても防止法が提案されており、市販のチョコレート製品に応用されている。

高温でも溶解しないシード剤がチョコレート内に分散していれば、ココアバターが溶解しても、冷却により再び安定な細かい結晶で固化しブルームとはならない。ココアバターのシード剤になる為には脂肪酸鎖長が近似していることが条件であり、溶解しないということから、更に高融点の対称トリグリセリドである事が必要である。AOA (A:アラキジン酸) や BOB 等が考えられるが、表6に示される融点¹³⁾から脂肪酸鎖長 C_{22} のBOBでの可能性が検討された。

脂肪酸の炭素数がココアバターの主成分と4~6異なるにもかかわらず、図4に示される如く、安定化結晶がチョコレート中に生成しており、BOBのシード機能が

確認された。そして実際の保存テストにおいても37°Cまでのブルーム耐性があることが表7より判る¹⁴⁾。メカニ

表6 各種対称トリグリセリドの透明点

対称TG	透明点 (°C)
POS	35.5
SOS	42.6
AOA	48.0
BOB	53.3
(ココアバター)	33 ~ 35)

図4 BOB添加による安定化結晶のX線回折での確認

図5 BOBのシード効果

表7 BOB脂による高温溶解ブルーム耐性

BOBの添加法

チョコレート→冷却→型流し(成型チョコ)

32~36°C ↑ 5~20°C

BOB粉末(20μ以下)

サイクルテスト: 18°C×12hr←→37°C×12hr

保存温度37°C	1WK	2WK	3WK	4WK	5WK
ココアバターのみ	+++	+++			
+1.5% BOB	-	-	-	±	±
+5% SSO	++	+++	+++		

ズム的には図5に示される。

BOB は1, 3位特異リパーゼによる油脂のインターエステル化により製造されるが, 本エステル交換については後述する。

2. ラウリン系脂のソーピー臭

ヤシ油やパーム核油の如きラウリン系脂は高温よりもむしろ5~15°Cの如き低温に保存されると独特の石鹼臭(ソーピー臭)を発生する。これは低温でのラウリン系が水分を吸収し易い特異な結晶構造を取り, エステル結合の加水分解により特有の風味を有するラウリン酸(C₁₂)が遊離してくる為であるとされている。液油部分が多くなる様な30°Cを越える温度, もしくは完全な液体状態で保存では加水分解反応が生じないことから結晶の特殊性に起因すると松本等は結論している^{15), 16)}。エステル交換を行なったヤシ油では加水分解が起こらないことから単に脂肪酸の鎖長に由来しないことが判る¹⁷⁾。この低温での加水分解の防止法としては, 結晶構造の改質が効果的で, 大豆, ナタネ油等の液油の添加, レシチン他の乳化剤が添加される¹⁸⁾。

3. 乳化と凍結耐性

(1) 凍結耐性クリーム

ホイップクリームに求められる性質として, ホイップの作業性(時間・幅)/安定性, オーバーラン, 保型性, 保存安定性, 風味等があるが, 特に最近では凍結保存しても大丈夫なホイップクリームに対するニーズが増えて来ている。ホイップクリームの場合, 凍結解凍によりクリームが乾く, ヒビ割れる, 保型性が無くなる等の問題が生じる。これらの主因として, 凍結時・解凍時の乳化破壊(転相)が考えられ, 氷晶による乳化破壊防止の為に急速冷凍や乳化安定化の為に乳化剤の選択, 油脂の選択が重要となる¹⁹⁾。氷結晶を細かくする工夫, 乳化を安定する工夫が必要だが, 約40%とホイップクリームの中で

最も大きな部分を占める油脂による乳化安定化の方法として低温, 冷凍域で固体脂指数の変化の少ない油脂を用いるのも有効である。図6に示される硬化分別タイプのラウリン脂がこれに相当する模型脂である。乳化の破壊は油脂が低温・冷凍域で液体から固体へ変化することにも一因があり, この固体への変化を出来る限り少なくするという考え方である。特に解凍時のヒビ割れはクリームの保型性に依存すると考えられ, ホイップ時の固体脂と解凍時の固体脂の含量が変わらないことが好ましい²⁰⁾。

(2) 高油分O/W系での凍結耐性

マヨネーズタイプのより油分の多いO/W系でも凍結耐性は要求される。マヨネーズ用の乳化剤としてレシチンのみがJAS規格上使用可能であり, 又, 70%と油分が多いだけに油脂の影響がより大きい。マヨネーズ用の油脂としては, 風味の良い大豆やナタネ油, パーム油が用いられる。パーム油の場合, 冷凍保存の解凍で分離現象が見られる。これはパーム油中のPOP成分が結晶化速度が遅く²¹⁾, 又, 冷却により針状結晶となり乳化膜を破壊する為と考えられる。この為, パーム油の冷凍耐性アップの為に出来るだけ融点の低い分別低融点部が使用される(図7)。又, より積極的に酵素エステル交換により結晶の改質されたパーム系油脂も検討されている²²⁾。

4. そ の 他

(1) アイスコーティング(IC)でのヒビ割れ

チョコレートをアイスクリームバーにコーティングする場合, 急速冷却によりチョコレートが収縮し, 特にハー

図6 油脂の固体脂指数(SFI)

図7 パーム油の分別による液体化例

ドアイスクリームでヒビ割れが発生し易い²³⁾。この収縮は油脂の種類により違ってくる。ヒビ割れ防止の為に、通常ヤシ油や液体油を一部添加することによりチョコレートの収縮率を抑える方法が取られる。一方ではコーティングの乾き時間が長くなることが必要である。口溶けが損なわれず、作業性の優れたヒビ割れし難い油脂の開発も行なわれている²⁴⁾。

(2) 油脂移行によるシェルチョコレートでの軟化、陥没

チョコレートとクッキー、ビスケットとサンドクリームといった組み合わせ商品の場合、使用される油脂の融点、液油部の濃度の違いにより多かれ少なかれ油脂移行の問題が必ず発生する。商品の価値を損なう様な結晶に関わる問題の多くは、この油脂移行が引き金となっている。油脂移行によって持たられる問題点の例とその防止策を表8に記す。

シェルチョコレートでの軟化、陥没の問題はセンタークリームからのチョコレート部分への液体脂の移行であるが、センタークリームの使用油脂を硬くすれば油脂移行は軽減されるものの食感がおかしくなる。この場合も低温でソフトで耐熱性に富んだ横型油脂の提案がある²⁵⁾。

以上、食品での油脂の温度変化によって生じる特性・問題点とその油脂からの解決の為のアプローチ法を述べて来たが、油脂の改質の方法としての酵素エステル交換につき最後に触れておきたい。

表8 油脂移行

もたらされる問題点

- ・チョコレートでの軟化、クッツキ
- ・シェルチョコレートの陥没
- ・シェル/コーティングチョコのブルーム
- ・フィリングの硬化、グレーニング
- ・クッキーの表面ブルーム

防止策

- ・液油含量差 (SFI 差) を小さくする
- ・結晶格子への液油の取込み
- ・結晶の微細化
- ・親水性素材の利用 (界面の遮断)

5. 油脂の酵素エステル交換

ここ数年、1, 3位特異性リパーゼを利用した新規トリグリセリドの報告・特許が多く見られる^{26)~28)}。水分量をコントロールする事によりリパーゼの分解反応をエステル交換反応へ変換するもので前述の BOB を含めコアバター代用脂の CBE もこの酵素法により製造される。また、可塑性²⁹⁾、乳化性に優れた油脂として結晶改質にも利用されるし、油脂の液状化³⁰⁾、栄養面³¹⁾での応用も考えられる。

反応例としていくつかの方式が考えられるが、その一例を図8に示す。反応例1)のXをB (ベヘン酸) とすれば BOB の製造となる。油脂中の3つの脂肪酸の位置、長さ、飽和度、極性を変えることにより新しい機能を有した油脂の生産が可能である。

従来には無かった新しいトリグリセリドが純度高く得られる点で、種々の分野での機能性油脂開発への期待は大きい。

おわりに

油脂は食品にテクスチャー、風味を付与し、さらにエネルギー源として不可欠の成分であるが、同時に油脂によって引き起こされる問題も少なくない。本報告では油脂面より実際の食品を通して幾つかの課題を取り上げ、その対応策について述べたが、チョコレートのブルームにしても、今回は詳しく触れなかったが油脂移行の問題

図8 1, 3位特異リパーゼによるエステル交換反応例

にしても、油脂によりもたらされる問題はそのメカニズムを理解出来ても、解決となると中々良い手段が見つからない場合が多い。それだけに問題に対する総合的な理解とそれに基づいた対策が必要とされるが、酵素エステル交換法という新技術もあり油脂からの新しい可能性に期待したい。

文 献

- 1) Lutton, E.S.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **27**, 276 (1950).
- 2) Wille, R.L., Lutton, E.S.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **43**, 491 (1966).
- 3) 後藤みどり: 油化学, **19**, 583 (1970).
- 4) Cook, L.R.: *Chocolate Production and Use*. p.377, 1963 by Magazines for Industry, Inc.
- 5) Pratt, C.D. et al.: *Twenty years of confectionery and chocolate progress*. 1970 by THE AVI PUBLISHING, Inc.
- 6) 中西喜次: チョコレート・ココア製造の理論と実際, 1965 光琳書院.
- 7) Finke, H.: *Handbuch der Kakaoerzeugnisse*. 2. Aufl, (Springer), p.336 (1965).
- 8) Koyano, T., Hachiya, I., Arishima, T., Sato, K., Sagi, N.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **66**, 675 (1989).
- 9) Sato, K., Arishima, T., Wang, Z.H., Ojima, K., Sagi, N., Mori, H.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **66**, 664 (1989).
- 10) 鷺 信雄・有島俊治・森 弘之・佐藤清隆: 油化学, **38**, 306 (1989).
- 11) 西元次雄・赤松和夫: 公開特許, 昭58—198245 (1983).
- 12) 野村正樹・中野 章・中村 稔: 特許公告, 平1—21734 (1989).
- 13) 王兆宏・佐藤清隆・鷺 信雄・和泉次夫・森 弘之: 油化学, **36**, 671 (1987).
- 14) Mori, H.: *The Manufacturing Confectioner*, **69**, 63 (1989).
- 15) 今村正男・新谷 勲・高木嘉寿子・岡田正和・松本太郎: 油化学, **16**, 506 (1967).
- 16) 新谷 勲・丸山武紀・今村正男・牧野輝男・松本太郎: 油化学, **19**, 313 (1970).
- 17) 新谷 勲・今村正男・岡田正和・太記 治・松本太郎: 油化学, **18**, 730 (1969).
- 18) 新谷 勲・木下葉子・今村正男・岡田正和・松本太郎: 油化学, **19**, 473 (1970).
- 19) 折居直樹: ジャパンフードサイエンス, Sep., 25 (1979).
- 20) 江崎光雄・山口正之・谷口 等: 公開特許, 昭62—228246 (1987).
- 21) Duns, M.L.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 408 (1985).
- 22) 日高博志・鷺 信雄: 公開特許, 平2—92997 (1990).
- 23) 藤田昌平・加倉井亜喜: 特許出願中 (1991).
- 24) 竹田直輔・山口浩太郎・西元次雄・海老原 善隆・佐藤清隆: 第30回油化学研究発表会 (1991年10月静岡).
- 25) Maeda, H., Yamaguchi, M., Uchiyama, T., Baba, H., Matsunami, H., Ebihara, Y., Kanegae, J.: US Pat., 4882192 (1989).
- 26) 石田記朗: 油化学, **34**, 241 (1985).
- 27) 橋本征雄: 油脂, **41** (10), 62 (1988).
- 28) Talbot, G.: *Confect. Manufac. Mark.*, OCT, 34 (1991).
- 29) Crook, S., Macrae A.R., Moore, H.: EP 0170431 (1986).
- 30) 藤川琢磨・北村敬三: 公開特許, 昭61—293389 (1986).
- 31) 仲 恭寛: 食品と開発, 22 (5), 20 (1987).