ラウリン型ハードバターに関する研究 (第 3 報)

ファットブルーム (その2)

河田 司・鈴木 進・鎌田文子・松井宣也

花王石鹸株式会社食油食品研究所 (東京都墨田区文花 2-1)

Studies on the Lauric Hard Butter. III.

Fat Bloom (2)

Tsukasa KAWADA, Susumu SUZUKI, Fumiko KAMATA and Nobuya MATSUI

Edible Oil and Fat Research Laboratories, Kao Soap Co., Ltd.

(1-3, 2-Chome, Bunka, Sumida-ku, Tokyo)

In the previous paper (1), authors reported that the fat bloom of lauric hard butter is formed by polymorphism of glycerides mainly consist of lauric acid.

In the present study, in order to confirm which lauric glyceride contributes to fat bloom, chocolates were prepared from lauric hard butter which contain various synthetic glycerides, and were forced to form fat bloom under accelerated condition. The fat which was scraped off from the surface of bloomed chocolate was analyzed by gaschromatography and differential scanning calorimeter.

In the bloomed fraction, C_{36} -glyceride increased when trilaurin was added. When dilauromonocaprin was added, C_{34} -, and C_{36} -glyceride increased. However, dilauromonomyrustin and dilauromonopalmitin did not promote the formation of fat bloom.

1 緒 言

前報¹⁾で硬化パーム核油を主体としたラウリン型ハードバターで作ったココア型チョコレート²⁾のファットブルームは、ラウリン酸を主体としたグリセリドの Polymorphism の結果生ずることを報告した。本報では、ラウリン酸を含んだグリセリドのなかで、ブルームを生じやすいものと、生じにくいものとを調べるために、ラウリン酸を主体としたグリセリドを合成し、硬化パーム核油に添加して、ブルームの発生を調べた。

発生したブルームを走査型電子顕微鏡で観察するとともに、表面を削りとり、そのグリセリド組成をガスクロマトグラフィーにより分析した。

2 実験方法と結果

2.1 グリセリドの合成

トリラウリン：純度 96% のラウリン酸 3 mol とグリセリン 1 mol とをスズ 0.2% を触媒として窒素を通じてながら、200°C で 7 hr 反応させた後、アルカリ精製により、遊離脂肪酸を除いて、合成した。

ジラウロモノカプリン：ラウリン酸 2 mol と、グリ

セリン 1 mol とを、200°C で 3 hr 反応させた後、反応物を 20 倍のアセトンに溶かし、25°C でモノ、ジグリセリドを析出させ、ロ別した。ついでこの結晶からアセトンを除いた後、99.5% のエチルアルコール (試料の 20 倍) に溶かし、20°C でジラウリンを析出させ、ロ別した。このジラウリンは差動熱量分析 (Perkin Elmer DSC-1 型) の結果³⁾ 80% が 1,3 ジラウリン、20% が 1,2 ジラウリンであった。一方カプリン酸を同重量の無水酢酸とともに、3 hr 還流させた後、反応物から最初に酢酸、ついで無水酢酸を蒸留除去して、無水カプリン酸を合成した。この無水カプリン酸とジラウリンを過ヨウ素酸を触媒として、クロロホルム中で反応させて、 β -カプロジラウリンを合成した³⁾。

Table-1 The data of synthetic glycerides.

Glycerides	S.V.	I.V.	mp (°C)	Fatty acid composition (wt %)			
				C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆
C ₁₂ -C ₁₀ -C ₁₂	261	0.1	30.7	28.4	67.7	3.9	—
C ₁₂ -C ₁₂ -C ₁₂	268	0.1	43.5	1.5	95.3	3.2	—
C ₁₂ -C ₁₄ -C ₁₂	251	0.1	46.0	0.1	60.1	38.5	1.3
C ₁₂ -C ₁₆ -C ₁₂	241	0.1	47.8	—	57.9	3.8	38.3

β -ミリストジラウリン、 β -パルミトジラウリンも同様に合成した。これら合成脂の分析値を **Table-1** に示した。

2・2 ココア型チョコレートの製造

既知のグリセリド組成をもった油脂を利用するため、脂肪酸組成のわかった硬化パーム核油（ヨウ素価 0.5, 脂肪酸組成: C_6 0.1%, C_8 32%, C_{10} 3.5%, C_{12} 48.1%, C_{14} 16.9%, C_{16} 8.9%, C_{18} 18.0%, $C_{18=}$ 0.8 mol %）をエステル交換によりグリセリドを再配列した。エステル交換は油脂に対し 0.5% の CH_3ONa を触媒とし、60°C で行なった。再配列後のラウリン酸を主体としたグリセリドの量を無作為配列として計算により求めると次のようになる。トリラウリン 11.1 mol%, ジラウロモノカプリン 2.4%, ジラウロモノミリスチン 11.7% ジラウロモノパルミチン: 6.2%。

この再配列した硬化パーム核油に、2・1 で合成したグリセリドを 10, 20% 添加したものをハードバターとして、ココア粉（あらかじめエチルエーテルで脱脂したもの）15%, ショ糖 50%, ハードバター 35% の配合で、ココア型チョコレートを作った。

2・3 ファットブルームの生成

これらのチョコレートを前報¹⁾と同じく、20°C の恒温室に保存してブルームの発生を調べた。ブルーム発生までの日数は、トリラウリンが最も短かく、ジラウロモノミリスチンの場合が最も長かった。ジラウロモノカプリン、トリラウリンの場合はブルームの程度もひどく、添加量が増すとブルームの発生も早くなった。しかしジラウロモノミリスチン、モノパルミチンの場合は逆に、ブルームの発生は、無添加の場合より遅く、添加量が多いほどブルームは生じにくかった (**Table-2**)。

Table-2 Days taken for forming fat bloom.

Glycerides	Quantity (%)	Days
$C_{12}-C_{10}-C_{12}$	10	10
	20	9
$C_{12}-C_{12}-C_{12}$	10	6
	20	4
$C_{12}-C_{14}-C_{12}$	10	28
	20	36
$C_{12}-C_{16}-C_{12}$	10	25
	20	30
Reference	—	24

て、前報¹⁾で報告した硬化パーム核油の場合のブルームと同じような葉状の結晶が重なり合って構成されている。

ジラウロモノミリスチン、ジラウロモノパルミチンを添加した場合のブルームは、前の三つの場合とはその形

発生したブルームの電子顕微鏡写真（日本電子株式会社 TSM-2 型による。）を **Fig.-1** に示した。添加したグリセリドの種類によって、ブルームを構成している油脂の結晶の形が違うことがわかる。ジラウロモノカプリン、トリラウリンを添加した場合のブルームは、無添加の場合と似

1. From rearranged hydrogenated palm kernel oil.

2. From 90% of rearranged hydrogenated palm kernel oil and 10% of dilauro-monocaprin.

3. From 90% of rearranged hydrogenated palm kernel oil and 10% of trilaurin.

4. From 90% of rearranged hydrogenated palm kernel oil and 10% of dilauro-monomyristin.

5. From 90% rearranged hydrogenated palm kernel oil and 10% of dilauro-monopalmitin.

Fig.-1 The bloomed surface of chocolate ($\times 600$).

が少し違っていることがわかる。

2・4 ブルーム部分の油脂の分析

ブルームのひどかったトリラウリン、ジラウロモノカプリンを添加した試料、および無添加の場合のブルームを生じた表面を注意深くけずりととり、けずりとった試料の油脂のガスクロマトグラフィーおよび差動熱量分析を行なった。ガスクロマトグラフィーは日立製作所の 063 型により次の条件で測定した。カラム: 長さ 1 m, 直径 3 mm, 充テン剤 3% のシリコーン Se-30 (Applied Sci. Lab.) を吸着させた Gaschrom-Q (Applied Sci. Lab.) カラム 温度 200~325°C, 5°C/min, He; 80 ml/min。

Table-3 The glyceride composition of bloomed fat.

	No. of C atom	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52
1	Total fat	0.2	0.2	1.4	1.3	1.8	5.4	6.2	16.9	15.6	12.5	17.4	9.4	5.3	4.7	1.3	0.4
	Bloomed fat	0.1	0.2	0.9	0.8	1.0	3.9	5.8	32.0	16.8	10.6	16.1	6.0	2.7	2.6	0.5	—
2	Total fat	0.2	0.2	1.3	1.2	1.6	4.9	14.0	16.2	14.2	11.6	15.7	8.5	4.8	4.2	1.2	0.2
	Bloomed fat	0.1	0.2	0.7	0.5	0.6	2.8	20.6	28.1	15.8	9.3	13.0	4.3	2.0	1.8	0.2	—
3	Total fat	—	—	2.0	1.4	1.8	5.3	6.5	24.7	14.3	11.0	15.4	8.4	4.4	3.9	0.9	—
	Bloomed fat	—	0.1	0.8	0.5	0.7	3.5	6.4	47.7	14.9	8.1	10.6	3.5	1.4	1.2	0.2	0.2

1: Rearranged hydrogenated palm kernel oil.

2: 90% of rearranged hydrogenated palm kernel oil and 10% of dilauiromonocaprin.

3: 90% of rearranged hydrogenated palm kernel oil and 10% of trilaurin

1. Total fat 2. Bloomed fraction

Fig.-2 The gaschromatogram of rearranged hydrogenated palm kernel oil.

ガスクロマトグラムを **Fig.-2~4** に、差動熱量曲線を **Fig.-5** に示した。

ブルームを構成しているグリセリドの組成をよりはっきりさせるためにガスクロマトグラムの各ピークの面積比を求め結果を **Table-3** に示した。

2・5 ブルームの生成と酸価上昇との関係

新谷ら⁴⁾は硬化ヤシ油、パーム核油などの保存中の酸価の上昇が、その表面の結晶の状態と関係があることを報告している。著者らの実験でも同じような事実が認められた。すなわちトリラウリンを添加した硬化パーム核油はブルームを生じやすいことはすでに述べたが、この試料は添加しない試料に比較して、保存中の酸価の上昇も早かった。**Fig.-6** に硬化パーム核油とそれにトリラ

1. Total fat 2. Bloomed fraction

Fig.-3 The gaschromatogram of 90% of rearranged hydrogenated palm kernel oil and 10% of trilaurin. **Fig.-4** The gaschromatogram of bloomed fraction from 90% of rearranged hydrogenated palm kernel oil and 10% of dilauiromonocaprin.

Fig.-5 The DSC-curve of total fat (—) and bloomed fraction (---).

ウリンを加えた場合の酸価の上昇の状態を示した。

3 考 察

ブルームの部分の油脂のガスクロマトグラムによると、トリラウリンを添加した試料、および無添加の試料のブルームの部分に、トリラウリンに相当する C_{36} が増加していることがわかる。前者の場合油脂全体では C_{36} が 24.7% であるのに対し、ブルームの部分では 47.7% に増しているし、後者の場合は 16.9% が 32.0% になっている。また、ブルームの部分の差動熱量曲線は油脂全体のそれに比較して、かなりシャープであった。ジラウロモノカプリンの場合は、 C_{36} のほかにジラウロモノカプリンに相当する C_{34} も増加している。

ブルームの発生とこれらのグリセリドの量的関係は明確ではないが、Table-2 の結果から、トリラウリンの場合は油脂中で 20% 以上になると、またジラウロモノカ

Fig.-6 Increase of acid value of lauric hard butter under saturated humidity at 20°C.

プリンの場合は 10% 以上になるとブルームの発生が、極端に早くなっている。

前報でブルームを構成するグリセリドはラウリン酸を主体とするグリセリドであると推定したが、本報での結果から、そのグリセリドはトリラウリン、ジラウロモノカプリンなどでジラウロモノミリスチン、ジラウロモノパルミチンの場合は、実験の添加量の範囲ではブルームの生成に大きな影響はないか、むしろ遅らせる効果があった。

また、ブルームを生成させる結晶の変化は、油脂の酸価の上昇にも影響を与えることがわかった。Fig.-6 に示したように、酸価上昇の割合が急に上昇するところがあるが、これはブルームの激しくなる時期と一致するのではないかと推定される。

終りに、グリセリドのガスクロマトグラフィーをもっていたいた花王石鹸東京地区研究所 分析課の浅見君、本論文の発表を許可していただいた花王石鹸株式会社に感謝いたします。

(昭和 46 年 5 月 26 日受理)

文 献

- 1) 河田ら, 油化学, 投稿中
- 2) F.H. Mattson *et al.*, *J. Lipid Res.*, **5**, 376 (1964)
- 3) A. Crossly *et al.*, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 760
- 4) 今村ら, 油化学 **16**, 551 (1967)