パーム油の粗大結晶について

対称型モノオレオイルジ飽和トリグリセリドと粗大結晶

石川 秀敏・水口 恒夫・近 藤 敏

雪印乳業株式会社技術研究所 (川越市南台 1-1-2)

Studies on Granular Crystals Growing in Palm Oil

Relationship between Symmetric Monooleoyl Disaturated Triglycerides and Granular Crystals

Hidetoshi ISHIKAWA, Tsuneo MIZUGUCHI, and Satoru KONDO

Technical Research Institute, Snow Brand Milk Products Co., Ltd.
(1-2 Minamidai 1-chome, Kawagoe, Saitama)

The granular crystals growing in palm oil were examined by means of GLC, DSC, and X-ray diffractometer. The polymorphic behaviors of palm oil mixed with 2-oleodipalmitin fraction (POP fraction) from palm oil or 2-oleopalmitostearin fraction (POS fraction) from cocoa butter were determined with X-ray diffractometer.

- (1) The granular crystals in palm oil consisted of symmetric monooleoyl disaturated triglycerides, mainly of 2-oleodipalmitin.
- (2) X-ray diffraction patterns of the granular crystals showed, in all cases, β form.
- (3) POP fraction and POS fraction transformed from unstable α form to stable β form at 30°C or higher temperature than 25°C, and grew into the granular crystals.
- (4) The transformation of symmetric monooleoyl disaturated triglycerides was promoted by liquid/solid ratio, temperature, and tempered time.
- (5) In palm oil : POP fraction mixtures,
 - a) all of the samples which were tempered at 10 and 15°C exhibited β' form.
 - b) the granular crystals grew in the samples containing 80% or more of palm oil at 20°C.
 - c) the granular crystals grew in the samples containing 40% or more of POP fraction at higher temperature than 25°C.

1 結 言

オイルパームの原産地である西アフリカでは、古くからパーム油を食用に供し、住民の重要な脂肪、ビタミンの供給源となっていた。ここ数年来、原料油脂事情の変動が続き、油脂の生産量、輸入量の増減が激しい状態にある。パーム油はマレーシアを中心とする東南アジア諸国の植林増産政策により、その生産量が急増するとともに、世界の油脂資源中でも極めて高い位置を占めるものとなり、今日では安定した供給量と比較的経済的な価格によって人類の食生活に大きく貢献している。パーム油に関する研究も次第に進み、多くの報告^{1)~7)}がなされている。また、パーム油は熱安定性、酸化安定性が優れていると同時に可塑性油脂としても注目され、マーガリン中の配合比率も増加の傾向にある。しかし、パーム油

を用いた加工油脂、特にマーガリン、ショートニングのように急冷練り合わせによって結晶化を行う食品において、貯蔵中に経目的に組織が悪化し、粒子の大きい結晶の発現が見られる。この現象はグレイニングあるいは粗大結晶と呼ばれ、製品の機能や外観を著しく低下するとともに食感にもザラツキを与えるため、極めて不都合な問題とされている。

Hoerr⁸⁾ は油脂のポリモルフィズムとその性状を研究し、 β 型結晶は平均 25~50 μ m の粗い大きな結晶でこの結晶が寄りあって直径 1 mm 以上の粒子に粗大化することがあり、これがショートニング類の外観上グレイニイナ状態で観察されると報告している。Hawley ら⁹⁾ は天然豚脂中に約 26% 含まれる U-P-S(U: 不飽和酸, P: パルミチン酸, S: ステアリン酸) が粒状結晶の原因物質であることを、また Wiedermann ら¹⁰⁾ も β' 型から

β 型へ転移し結晶がクラスター状に群集しグレニィになることを報告している。また、須見ら¹¹⁾は牛脂と植物油とを配合したショートニング中に発現した米粒状結晶が β 型であることを報告している。一方、Jacobsbergら¹²⁾は、パーム油のポリモルフィズムが比較的高含量の対称型モノオレオイルジ飽和グリセリドに影響されることを報告しているが、パーム油に特有な結晶性の欠陥の原因については明確にはされていない。

筆者らは、パーム油の粗大結晶の原因物質の究明を主に、さらにはその発現機構及びポリモルフィズムとの関係を明らかにすることを目的として、粗大結晶部の分析、原因物質と考えられる種々のグリセリドの添加実験を行い、二、三の知見を得たので、以下に報告する。

2 実 験

2.1 試料

試料として、パーム油、パーム油から Fig.-1 に示したようにアセトン多段分別して得た画分（以下、POP 画分と称す）、及びカカオ脂から Fig.-2 に示したように多段分別して得た画分（以下、POS 画分と称す）を用いた。

これらの一般性状、脂肪酸組成、トリグリセリド組成を Table-1~3 に示した。

また、パームステアリンから Fig.-3 に示したようにアセトン分別して得た画分（以下、パーム分別ステアリン画分と称す）、及び分子蒸留法により得たパーム油ジグリセリド画分も添加実験用試料に用いた。これらの一般性状、脂肪酸組成を Table-4, 5 に示した。

Fig.-1 Fractionation of palm oil.

Fig.-2 Fractionation of cocoa butter.

Table-1 Characteristics of palm oil.

Softening point (°C)	31.4	
Iodine value	53.0	
Fatty acid composition		
	Overall	2-Position
C _{12:0}	0.3	0.7
C _{14:0}	0.9	0.7
C _{16:0}	45.4	15.8
C _{18:1}	0.3	0.2
C _{19:0}	4.0	1.4
C _{18:1}	38.9	61.7
C _{19:2}	9.9	19.5
C _{20:0}	0.3	—
Triglyceride composition		
SSS	8.4	
SSU	8.2	
SUS	36.6	
(POP)*	(22.4)	
UUS	36.0	
USU	2.0	
UUU	8.8	
Solid fat index		
5°C	42.4	
10°C	38.6	
15°C	27.5	
20°C	18.5	
25°C	12.8	
30°C	10.7	
35°C	8.3	
40°C	5.6	
45°C	0.9	

* 2-Oleodipalmitin

2.2 実験方法

2.2.1 2-位結合脂肪酸組成

すい臓リパーゼを用いた白井ら¹³⁾の方法によって、2-位モノグリセリドを分取し、GLC によりその脂肪酸組

Table-2 Characteristics of POP fraction.

Softening point (°C)	32.4	
Iodine value	30.5	
Fatty acid composition		
	Overall	2-Position
C _{14:0}	0.6	0.3
C _{16:0}	59.7	9.2
C _{16:1}	0.2	—
C _{18:0}	6.4	0.7
C _{18:1}	31.1	86.4
C _{18:2}	1.4	3.4
C _{20:0}	0.6	—
Triglyceride composition		
SSS	9.4	
SSU	0.8	
SUS	82.5	
(POP)*	(62.4)	
UUS	7.1	
USU	—	
UUU	0.2	

* 2-Oleodipalmitin

Table-3 Characteristics of POS fraction.

Softening point (°C)	29.8	
Iodine value	30.2	
Fatty acid composition		
	Overall	2-Position
C _{16:0}	25.7	2.5
C _{16:1}	0.3	—
C _{18:0}	39.3	2.5
C _{18:1}	32.6	91.4
C _{18:2}	1.1	3.4
C _{20:0}	1.0	0.2
Triglyceride composition		
SSS	4.8	
SSU	0.4	
SUS	88.1	
UUS	6.6	
USU	—	
UUU	0.1

- a) Aceton/Fat ratio (ml/g fat)
 b) Fractionation temperature (°C)
 c) Holding time (h)

Fig.-3 Fractionation of palm stearin.**Table-4** Characteristics of fractionated palm stearin.

Softening point (°C)	59.0		
Iodine value	14.4		
Fatty acid composition			
C _{14:0}	1.9	C _{18:1}	13.3
C _{16:0}	73.1	C _{18:2}	2.8
C _{18:0}	8.4		
C _{20:0}	0.5		

Table-5 Fatty acid composition of diglyceride fraction.

	Palm oil	Di-glyceride
C _{10:0}	Tr.	0.4
C _{12:0}	0.2	3.3
C _{14:0}	1.0	2.2
C _{16:0}	44.8	45.7
C _{16:1}	0.1	0.1
C _{18:0}	4.6	3.2
C _{18:1}	37.6	34.6
C _{18:2}	11.2	10.5
C _{20:0}	0.5	Tr.

成を分析した。なお、粗大結晶部は試料が微量であるため Mattson 法¹⁴⁾により分析した。

2.2.2 トリグリセリド組成

2-位結合脂肪酸組成より、1,3-位結合脂肪酸組成を求め、さらに Vander Wal¹⁵⁾, Coleman¹⁶⁾らの分布説(1,3-ランダム-2 ランダム分布説)により、トリグリセリド組成を算出した。

2.2.3 軟化点(環球式)

日本油試験機工業製・自動軟化点測定装置を使用し、JIS 法¹⁷⁾に準じた方法で測定した。

2.2.4 ヨウ素価, 固体脂指数

日本油化学協会編“基準油脂分析試験法”に準じた方法で測定した。

2.2.5 DSC

測定条件 Instrument; Perkin-Elmer DSC-2
 Heating rate; 10°C/min
 Range; 5 mcal/s
 Chart speed; 10 mm/min

試料を DSC 用サンプルパンに取り、急冷固化後-70°Cから昇温を開始して融解曲線を得た。なお、粗大結晶部については、融解固化した後、再度融解曲線を得た。

2.2.6 結晶形態の測定

試料を 60~70°C に加温融解し、ガラス試料板上に流しこみ 5°C で 1 h 急冷固化した。この試料板を一定温度に放置しながら経時的に X 線回折を行った。粗大結晶部については、注意深く区分けし結晶の周囲に付着している油をぬぐいとった後、X 線回折を行った。

理学電機製 X 線回折装置を使用し、試料の短時間隔

($2\theta=15^\circ\sim 25^\circ$)を測定した。また、結晶形の分類は、Malkin¹⁸, Lutton¹⁹, Hoerr²⁰によって異なるが、本報では Hoerr の分類に従って、 α , β' , intermediate, β で表示した (Table-6)

Table-6 Characteristic short spacings of triglyceride polymorphs (Å)

α	β'	Intermediate	β
4.15	4.20 3.80	4.62 4.15 3.75	4.57 3.85 3.65

2.2.7 ジグリセリド画分の分取

パーム油から以下の分子蒸留法によりトリグリセリド画分、ジグリセリド画分を分取した。

装置；柴田・分子蒸留装置 M-3

操作条件；真空度 3.5×10^{-3} Torr, 温度 200°C

処理量 18 g/h

2.2.8 部分グリセリドの定量分析

TLC と FID を組み合わせたシンクログラフィによる中性脂肪の定量については金子ら²⁰⁾の報告がある。この方法に準じて、以下の条件で部分グリセリドの定量分析を行った。

装置；イヤトロスキャン TH-10

試料；クロロホルムに溶解し 1 μl をスポットする

ロッド；3% ホウ酸処理クロマロッド S

展開溶媒；クロロホルム：ヘキサン (40：60)

3 結 果

3.1 パーム油中の粗大結晶

60~70°C で加温融解したパーム油を 5°C で 1 h 急冷固化後、室温に放置したものの中に、直径 1~2 mm の粗大粒子の発現が見られた。また、急冷固化後 20°C 恒温放置したもので 4~6 か月の長期保存中に、同様の粗大粒子が認められた。これらの粗大粒子を取り出し、GLC, DSC, X線回折により分析した。

結晶を構成するトリグリセリドの脂肪酸は、パルミチン酸 55.8%, オレイン酸 34.2% であり、Table-1 に示したパーム油の組成とは明らかに違うものであった。また、その 2-位結合脂肪酸組成はパルミチン酸 6.5%, オレイン酸 80.8% であり、そのトリグリセリド組成を元のパーム油と比較すると、対称型ジ飽和トリグリセリド SUS, 特に 2-オレオジパルミチン含量が著しく増加していた。Fig-4 に DSC 融解曲線を示したが、室温、20°C 放置中に発現した両粗大結晶部とも 28~40°C に特異的な吸熱ピークを示した。さらに、粗大結晶部を融解固化した後、再度融解曲線を求めた結果、10°C 前後に頂点を示す吸熱ピークが得られた。また X 線回折の結果 Fig-5 に示したように、試料全体では種々の変態が混

在したが、粗大結晶部のみでは、4.62Å, 3.75Å, 3.66Å に特徴的な回折線が認められ、 β 型結晶で構成されていることが判明した。

a), a') Granular portion b), b') Granular portion (after melting) c) Whole

Fig.-4 DSC melting curves of granular portions in palm oil.

a) Palm oil b) Granular portion in palm oil c) Palm oil excepting granule

Fig.-5 X-ray diffraction patterns of palm oil.

3.2 対称型モノオレオイルジ飽和トリグリセリドのポリモルフィズムと粗大結晶

3.2.1 パーム油分別 POP 画分

加温融解した POP 画分を急冷固化後 10, 20, 25, 30°C に恒温放置し経時的に X 線回折 (Fig-6) を行った。

POP 画分は低温では転移が遅く、5°C 急冷固化の際に 4.2Å に単一の回折線を示す α 型結晶であり、10°C 放置でも長期間 $\alpha+\beta'$ 型を保った。20°C 放置では、短時間に β' 型に転移するものの以後 β' 型のままであった。また、25°C 放置でも、 β' 型以降わずかに転移が進む程度であった。しかし、30°C 放置では著しく転移が速く、 $\alpha\rightarrow\beta'\rightarrow\text{intermediate}\rightarrow\beta$ と転移し、4.6Å の回折線が現れるにつれ粗大結晶の発現が認められた。

Fig.-6 Change in X-ray diffraction pattern of POP fraction.

POP 画分に大豆油を 10% 単位で添加し、液状油の配合比率と結晶転移速度との相関性を検討した。Fig.-7 に 20, 25°C に 3 か月間放置した試料の X 線回折図を一部示した。一連の混合系についても、同一処理温度では液状油の配合比率が高いほど結晶転移が速く、また、同一配合比率では高温放置ほど結晶転移が速い傾向が認められた。これらの添加実験からも POP 画分は、液状油の比率、処理温度、処理時間に比例して転移が進むことが判明した。

3.2.2 (パーム油 : POP 画分) 混合系

パーム油に分別 POP 画分を 20% 単位で混合した試料を用いて、粗大結晶の発現状況を観察するとともに経目的に X 線回折を行い、POP 濃度、固体脂含量、処理

Table-7 Characteristics of palm oil : POP fraction mixtures.

	Palm	80 : 20	60 : 40	40 : 60	20 : 80	POP
S.P. (°C)	31.4	31.1	31.4	31.5	31.7	32.4
Solid fat index						
5°C	42.4	51.0	58.0	65.6	82.5	
10°C	38.6	48.5	56.7	65.4	81.8	
15°C	27.5	41.0	52.1	62.5	73.0	
20°C	18.5	31.8	45.2	58.2	69.6	
25°C	12.8	17.0	27.1	41.9	57.2	
30°C	10.7	10.7	12.0	16.5	20.9	
35°C	8.3	5.3	4.3	3.4	0.9	
40°C	5.6	1.8	0.3	0.3		
45°C	0.9	0.5				
Triglyceride composition						
SSS	8.4	8.6	8.8	9.0	9.2	9.4
SSU	8.2	6.7	5.2	3.8	2.3	0.8
SUS	36.6	45.8	55.0	64.1	73.3	82.5
(POP)*	22.4	30.4	38.4	46.4	54.4	62.4
UUS	36.0	30.2	24.4	18.7	12.9	7.1
USU	2.0	1.6	1.2	0.8	0.4	—
UUU	8.8	7.1	5.4	3.6	1.9	0.2

* 2-Oleodipalmitin

温度、処理時間等とポリモルフィズムとの関連性について検討した。混合油の特性、X 線回折図をそれぞれ Table-7, Fig.-8 に示した。

各混合油とも、15°C 以下では粗大結晶の発現はなく、20°C でもパーム油混合比が 60% 以下では β' 型の回折パターンを長期保持し粗大結晶は認められなかった。25°C 放置では、(60 : 40), (40 : 60), (20 : 80) の混合油は 7 d で、(80 : 20) 混合油は約 1 か月で粗大結晶が発現した。また、30°C 放置では、POP 濃度に比例して、

Fig.-7 X-ray diffraction patterns of POP fraction : Soybean oil mixtures, tempered for 3 months.

Fig.-8 Change in X-ray diffraction pattern of palm : POP fraction mixtures.

(0 : 100), (20 : 80), (40 : 60) の順に粗大結晶が発現した。

パーム油, POP 画分及び混合油中に発現した粗大結晶部を取り出し, それぞれの脂肪酸組成, トリグリセリド組成を分析した結果 (Table-8), いずれも 2-位にオレイン酸が増加し, 2-オレオジパルミチン含量が元の油よりも著しく高かった。また, 粗大結晶部の X 線回折図を Fig.-9 に示したが, 粗大結晶の発現した試料全体の結晶形態はそれぞれ異なっていたが, 粗大結晶部を取り出して分析するといずれも β 型の回折パターンを示した。

Table-8 Characteristics of granular portions.

	Palm oil 5°C~room temp.	P : POP (60 : 40) 5°C~25°C	POP 5°C~30°C			
Fatty acid composition						
	Overall	2-P	o	2-P	o	2-P
C _{12:0}	0.1	0.1	0.1	0.1		
C _{14:0}	0.8	0.3	0.5	0.2	0.3	0.2
C _{16:0}	55.8	6.5	57.8	5.5	60.9	5.6
C _{16:1}	0.1	0.1	—	—	0.1	—
C _{18:0}	4.2	0.5	4.9	0.5	5.4	0.9
C _{18:1}	34.2	80.8	33.6	88.0	32.4	91.3
C _{18:2}	4.4	11.7	2.7	5.7	0.7	2.0
C _{20:0}	0.4	—	0.4	—	0.2	—
S	61.3	7.4	63.7	6.3	66.8	6.7
U	38.7	92.6	36.3	93.7	33.2	93.3
Triglyceride composition						
SSS	5.8		5.4		6.3	
SSU	1.5		0.9		0.4	
SUS	72.1		80.0		87.5	
(POP)*	(52.3)		(62.0)		(71.6)	
UUS	19.2		13.2		5.7	
USU	0.1		—		—	
UUU	1.3		0.5		0.1	

* 2-Oleodipalmitin

Fig.-9 X-ray diffraction patterns of granular portions.

3・2・3 カカオ脂分別 POS 画分

前述のように分別 POP 画分は粗大結晶の発現に大きな影響を与えることが判明した。さらに, Hilditch ら²¹⁾, Meara²²⁾ の報告にある, 対称型モノオレオイルジ飽和トリグリセリドを多く含むカカオ脂に注目し, パーム油中にも数パーセント含まれるパルミトオレオステアリン画分を調製し実験を行った。

カカオ脂分別 POS 画分の X 線回折図を Fig.-10 に示した。5°C で急冷固化した際には POP 画分と同様に α 型であったが, それを 25, 30°C に放置すると短時間に β 型へ転移し, 直径 1~3 mm の球状結晶が発現した。20°C 放置では, 1 か月間 β' 型の回折パターンであったが, 以後次第に 4.6Å の回折線が現れ, intermediate, β と転移し, 長期保存中に粗大結晶が認められた。

カカオ脂は, 対称型ジ飽和グリセリドを主成分とする単純な組成であるため, 結晶転移の判定が容易であり, 25°C 以上での結晶転移の速さについて種々の報告がある。

Fig.-10 Change in X-ray diffraction pattern of POS fraction.

3・3 高融点グリセリド, 部分グリセリドと粗大結晶

3・3・1 パーム高融点グリセリド

パームステアリンから分別して得たパーム分別ステアリン画分をパーム油に添加し, 融解急冷固化後, 恒温放置して経目的に結晶状態の観察及び DSC 分析を行った。

(50 : 50) 混合油の 1 か月放置後の DSC 曲線を Fig.-11 に示した。前記のようにパーム油の粗大結晶部は 28~40°C に吸熱ピークを示したが, 分別ステアリン画分を添加した場合には, いずれの混合比率においても, さらに高温域に吸熱ピークが存在した。また, 各混合油とも, 偏光顕微鏡観察の結果, 長期放置中にも粗大結晶の発現を認めず, 良好な組織を維持した。

3・3・2 部分グリセリド

分子蒸留法により得たジグリセリド画分をパーム油に添加し、融解固化後恒温に放置して、結晶観察及びDSC分析を行った。

その結果、パーム油の配合比率の高い混合油では、20℃長期放置中に、パーム油と同様の粗大結晶が認められた。また、ジグリセリド画分のみ 20℃ 放置中に、短時間に数多くの粒子の形成が認められたが、パーム油の粗大結晶と比較して粒子径が著しく小さいものであった。

パーム油及び粗大結晶部中の部分グリセリド含量をシンクログラフィーにより分析した結果、Table-9 に示したように、ともにジグリセリド含量が2%弱と差はなかった。また、他の混合系で発現した粗大結晶部についても、部分グリセリドはわずかにしか存在しなかった。

Fig.-11 DSC melting curves of palm oil : fractionated palm stearin (50 : 50) mixture, tempered for 30 d.

Table-9 Partial glycerides content. (by thinchrography)

	TG(%)	DG(%)	MG(%)
Palm oil	98.3	1.7	Tr.
Granular crystals	98.2	1.8	Tr.
Palm : POP (40 : 60)	99.3	0.7	
Granular crystals	100.0		
Palm : POP (20 : 80)	100.0		
POP fraction	99.8	Tr.	0.2
POS fraction	100.0		

4 考 察

変態の転移を支配する因子には、温度、時間、純度、分子鎖の長さなどがあり、転移速度は主に処理温度と処理時間の積に比例する²³⁾。また、飽和酸と不飽和酸の量的関係、あるいは液状部の比率にも影響される。

パーム油は 20℃ 長期放置中に、分別 POP 画分は 30℃ 短期放置中にそれぞれ粗大結晶が発現し、25℃ では両者とも粗大結晶は認められなかった。しかし、両者の混合油では 25℃ 放置でいずれも粗大結晶が発現し、

30℃ では POP 画分の混合比の高い混合油中に発現が認められた。25℃ では、POP 画分の混合比が高くなっても、逆に固体脂含量が増加することにより転移が遅れるという、POP含量と固体脂含量の2因子が相反して作用している。また、20℃ 以下では、POP 画分の性状から固体脂が著しく多くなり転移が遅く β' 型に長期留まるために、混合油の転移も遅れる。むしろ、パーム油混合比が高い方が長期にわたりゆっくりと転移し、 β 型化した結晶が次第に粗大化する。30℃ では、各混合油とも固体脂含量が低く、同温での固体脂/液体油の影響が少なく、POP 含量に比例して粗大結晶が発現する。

粗大結晶が発現した試料全体の結晶形は、 β' + intermediate, intermediate, intermediate + β , β などであり、それぞれの試料により異なっていた。しかし、粗大結晶部のみではいずれも β 型を示した。したがって、マーガリン、ショートニング等の配合油脂を β' 型に留め、それ以降の結晶転移を抑制することにより、製品中の粗大結晶を防止し良好な組織の製品を維持することが可能である。

一方、パーム油単独では、急冷固化後 20℃ 放置すると粗大結晶が 4~6 か月で発現するが、冬期間の室温放置のような熱履歴が激しいほど短期間に発現が認められる。これらの現象をも考慮して、パーム油の粗大結晶の発現機構について以下に推論する。

油脂は種々のグリセリドが集まった多結晶であり、通常固溶体のように挙動する。しかし、単一油脂あるいは配合油脂の中には、構成グリセリド間の相互溶解性が良くなかったり、各グリセリドの結晶転移速度がそれぞれ異なるために結晶全体として均一な転移形態をとらないものがある。パーム油中には比較的高含量の対称型モノオレオイルジ飽和トリグリセリド (POP, POS) が存在し、それらはパーム油の結晶性に著しい影響を与えている。すなわち、対称型トリグリセリドは非対称型のものよりも転移が速く、 $\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \text{intermediate} \rightarrow \beta$ と転移するが、転移速度の異なる他のグリセリドと共存することにより、油脂全体の結晶形態に相違が生じる。また液状部の比率が高いほど転移を促進する。これは液状部が多くなるほど分子相互間のからみ合いが少なくなり、グリセリド分子の移動が容易なため結晶の成長が速やかに行われるためである。パーム油を融解後、急冷固化すると α 型と β' 型が混在するが、その後恒温放置するよりむしろ熱履歴を繰り返すことにより、粗大結晶の発現期間が短縮する。20~25℃ で低融点グリセリドが一部融解し液状部として作用するため、対称型トリグリセリドの分子間移動と結晶転移が活発化する。さらに固化された後、再び 20~25℃ で転移が進み、 β 型化した結晶がクラスター状に群集し、粗大化していく。これらの繰り返しの結果により次第に粗大結晶が表面化していくと考え

る。

Jacobsberg ら¹²⁾, Persmark ら²⁴⁾は、ジグリセリド、モノグリセリドがパーム油のポリモルフィズム、転移速度、相互溶解性に影響を及ぼすことを報告している。筆者らは、パーム油の部分グリセリド及び高融点グリセリドに関しても定量分析、添加実験を行い、それらのグリセリドが粗大結晶の直接の原因物質でないとの推定を行った。しかし、トリグリセリド組成の分析・算出方法の検討、ジグリセリドが多量に存在した場合の影響、あるいは微量に存在するグリセリド間の相互作用等については今後の検討課題としなければならない。

終わりに、本実験の試料の一部を御恵送いただいた 日清製油株式会社研究所に深く感謝いたします。

(昭和54年8月6日受理)

文 献

- 1) K.S. Markley *et al.*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **26**, 257 (1949)
- 2) A.J. Clegg, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **50**, 321 (1973)
- 3) M. Loncin, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **76**, 104 (1974)
- 4) L. Koslowsky, *Oleagineux*, **30**, 221 (1975)
- 5) B. Jacobsberg, *Oleagineux*, **30**, 319 (1975)
- 6) A.J. Clegg *et al.*, *Oleagineux*, **31**, 1 (1976)
- 7) A.M. Taylor, *Oleagineux*, **31**, 73 (1976)
- 8) C.W. Hoerr, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **37**, 539 (1960)
- 9) H.K. Hawley *et al.*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **33**, 29 (1956)
- 10) L.H. Wiedermann *et al.*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 389 (1961)
- 11) 須見恵二, 阿部芳郎, 油化学, **14**, 606 (1965)
- 12) B. Jacobsberg *et al.*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 609 (1976)
- 13) 臼井 浩, 桑山英夫, 長倉 稔, 油化学, **20**, 284 (1971)
- 14) M.H. Mattson, *J. Lipid Res.*, **2**, 58 (1961)
- 15) R.J. Vander Wal, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **37**, 18 (1960)
- 16) M.H. Coleman, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 685 (1961)
- 17) JIS K 2421
- 18) T. Malkin, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 369
- 19) E.S. Lutton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **27**, 276 (1950)
- 20) 田中正康, 伊藤俊洋, 金子 弘, 油化学, **25**, 263 (1965)
- 21) Hilditch *et al.*, *J. Soc. Chem. Ind.*, **55**, 95 (1936)
- 22) Meara, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 2154
- 23) 岡田正和, “分子性結晶”, 176 (1975), 幸書房
- 24) U. Persmark *et al.*, *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **53**, 301 (1976)