報 文

固形油脂製品のテンパリング機構

広 川 典 夫*・原 納 淑 郎**

* 鐘淵化学工業(株)生産技術研究所

(〒676 高砂市高砂町宮前町 1-8)

** 福山大学工学部食品工学科

(〒729-02 福山市東村町三蔵 985)

Tempering Mechanism of Solid-Fat Products

Norio HIROKAWA* and Yoshio HARANO**

* Engineering Research Laboratory, Kanegafuchi Chem. IND. Co., LTD.

(1-8, Miyamae-machi, Takasago-cho, Takasago-shi, 〒676)

** Department of Food Science & Technology, Fukuyama Univ.

(985, Sanzo, Haigashimura-tyo, Fukuyama-shi, 〒729-02)

To clarify the tempering mechanism in solid-fats products, we measured solid content, average size and number of particles by the permeability method developed by us. In this study, we used margarine, shortening and standard sample before and after tempering treatment. Also, the microscopic structures of fats products were observed with a scanning electron microscope. The following results were obtained.

(1) The solid particles in the fats before tempering were agglomerates of fine particles and fine particles dispersed in a certain temperature range, resulting in rapid decrease in average size of particles and increase in solid particle number.

(2) Tempering caused marked changes in size and number of solid particles in solid-fats products, and these changes corresponded well to those of fats before tempering at certain temperature, as mentioned in (1).

(3) The dispersion of constituent fine particles in agglomerates induced by tempering was caused by the change of fat crystals to more stable polymorphism.

1 緒 言

ショートニングやマーガリン等の油脂製品は、粘ちょうな液体油脂の中で固体の油脂結晶が分散した塑性固液分散系である。この分散系は、原料油脂または、原料油脂と水を混合した乳化液を急冷し、油脂の一部を結晶化させて製造される。また、必要に応じて容器に充填し、融点よりもやや低い温度に長時間保持し熟成させた後、出荷される。この熟成の操作は、通常、テンパリングと呼ばれ、この処理を施すことによって、油脂製品の“木目”、“つや”などの外観上の品質や口触り性、展延性、硬さなどの特性が著しく改善されることは良く知られている。また、これらの特性は油脂結晶の含有率と粒子径に支配され、後者は結晶化やテンパリングの条件に依存すると考えられている¹⁾。

しかしながら、これまでは油脂製品中の固体含有率や粒子径を、製品が実際に使用される温度で測定する方法が見いだされていなかった。このため、油脂製品の固体含有率、粒子径の観点からテンパリング操作で起こっている現象を定量的に解析した研究は見当たらない。

さきに筆者らは、油脂製品が使用される温度での固体含有率と粒子径を同時に測定できる Permeability method を開発した^{2),3)}。本報告では、この方法を用いてテンパリング処理前・後の油脂製品の固体含有率と粒子径の室温付近での温度依存性を測定するとともに、走査型電子顕微鏡で処理前・後の油脂製品の構造を観察し、テンパリング処理時に起こっている現象の解析結果を報告する。

2 実 験

2.1 試 料

マーガリン、バター〔雪印乳業（株）製〕及び基準試料の三種類の試料を用いた。マーガリンは、水分約17%，原料油脂として魚油ととうもろこし油からなる業務用の製品（管状かき取り式熱交換機内を通過させて急激に冷却して結晶化したもの）のうち、テンパリング未処理製品を、また、バターは業務用として市場に流通している製品（水分16.5%）を用いた。

基準試料は、Fig.-1に示す装置で調製した。固体成分としてカカオ脂を30 wt%，液体成分として大豆油を70 wt%の割合で槽（①）内に仕込み、60℃で融解混合した後、この混合液を62 kg/hの流速で晶析装置（管型掻取式熱交換器、④）に送入して冷却結晶化させ（装置入口温度55℃、出口温度15.5℃、冷媒温度-5.5℃）、容器にサンプリングした後、5℃の恒温槽に保持した。

なお、以下の測定には上記3種類の試料の5℃での保存品（テンパリング未処理品）とこれらをテンパリングし、再度5℃の恒温槽に保持した試料を必要量（10～100 g）切り取って用いた。マーガリンのテンパリングは融点（約34℃）よりも5℃低い温度で、また、バター及び基準試料のテンパリングはそれぞれ25℃及び24℃でいずれも24 h実施した。

Fig.-1 Preparation apparatus for standard sample.

Fig.-2 Characteristic properties of margarine.

2.2 固体の含有率と粒子径の測定

上述の試料を必要量切り取り、測定温度と同じ温度の水槽に浸して温度制御した後、10～25℃の温度範囲で固体の含有率と粒径を、Permeability method^{2),3)}で測定した。

なお、ここでのいう“固体”とは、Permeability methodの性格上、試料中で“固体として挙動する物質”を指す。厳密には、油脂結晶以外の乳化剤等の添加物が固体として挙動するならばこれらの量も固体含有率に含まれることになる。

2.3 走査型電子顕微鏡 (SEM) による構造観察

少量の試料を液体窒素に浸して急冷固化した後、直ちに、あらかじめ、 5×10^{-7} Torr、-160℃の条件下に設定しておいた凍結試料処理装置〔エイコーエンジニアリング（株）製FD-2 A型〕に仕込んだ。次いで試料を割断し、白金と炭素を蒸着してレプリカを作成し、これをSEM（日立製作所製S-450及びS-800）で観察した。

3 結 果

3.1 固体含有率と粒径の温度依存性

Figs.-2, 3及び4にマーガリン、バター及び基準試料のテンパリング処理前・後の固体含有率と粒子径の温度依存性を示した。いずれの試料もテンパリング処理を施すと固体の含有率と粒子径がともに小さくなり、しかも、粒子径の温度依存性が小さくなった。また、テンパリング前の特性挙動に着目すると、三者の固体の含有率は温度の上昇と共にいずれも徐々に小さくなり、マーガリン、バター及び基準試料の粒子径はそれぞれ、20～30℃、20～24℃及び17.5℃付近で急激に小さくなった。マーガリン及びバターは水分を含み、逆に基準試料は水分を含んでいないことから、上述の現象は水分含有の有無には依存しないと推定される。

また、基準試料中の固体粒子を球と仮定して算出した

Fig.-3 Characteristic properties of butter.

粒子数の温度依存性を Fig.-5 に示した。テンパリング後の粒子数は測定温度を変化させても変化しないが、テンパリング前では 17.5℃ 付近で粒子数が急激に増加している。この温度は Fig.-4 の粒径が急激に小さくなった温度に一致している。

3・2 テンパリング処理前・後の組織構造

Figs.-6 及び 7 に SEM で観察したテンパリング処理前・後のマーガリンとバター の構造を示した。テンパリング処理前のマーガリンには数 μm の粒子が含まれ、この粒子は約 0.1 μm の微小粒子の凝集体であることを示している。また、テンパリング処理を行うと 0.1~0.3 μm の微小粒子からなるネットワーク構造が全面に形成されている。また、テンパリング前のバター中にも数 μm の粒子が認められる。この粒子は Fig.-7 (b) に示したように約 0.2 μm の微小粒子が凝集した毛糸玉状であると推定され、テンパリング処理後にはマーガリンと同様、微小粒子のネットワーク構造が前面に観察された。

Fig.-4 Characteristic properties of standard sample.

Fig.-5 Number of particles in standard sample.

4 考 察

テンパリング処理とは結晶化させた油脂製品を融点よりもやや低い温度に長時間保持する操作であり、その機構の解析にはテンパリング未処理品に含まれる固体粒子の挙動解析が極めて参考になる。

Figs.-2~5 の結果から、温度を変化させた時の、テンパリング未処理品に含まれる固体粒子の挙動は、模式的に Fig.-8 のようにモデル化できる。温度を上昇させても、固体の含有率、粒子径がともにほとんど変化しない A 領域、温度を上昇させると粒子数が急激に増加し、固体含有率と粒子径が急激に小さくなる B 領域、及び温度を上昇させても三者はともにほとんど変化しない C 領域の三つの温度領域に分けて考えることができる。結果の項で述べたように、テンパリングを実施すると固体の含有率と粒子径が小さくなり、粒子数が急増した。この変化は丁度、上述のテンパリング未処理品の B 領域の現象に対応しており、両者は同じ機構に基づいて

Fig.-6 Sectional view of margarine, SEM photographs.

Fig.-7 Sectional view of butter, SEM photographs.

Fig.-8 Model for characteristic properties of solid-fats products.

起こっているものと推定される。また、SEM による観察結果から、テンパリング前の数 μm の固体粒子は $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の微小粒子の凝集体であり、テンパリング後にはこの凝集体が崩壊して、含有微小粒子のネットワーク構造が形成されることが明らかとなった。このことを併せ考えると、テンパリングとは凝集していた粒子が解きほぐされる現象であると結論付けられる。

Deman ら⁴⁾ や Sone⁵⁾ は、バターの結晶含有率と力学的特性との相関を調べ、 20°C 付近で結晶が急激に変化することに対応して特性が変わること、また、Hoerr ら⁶⁾ は、油脂の多形について検討し、植物油は $16 \sim 18^\circ\text{C}$ で結晶の形態が不安定なものから安定なものへ変化することを報告している。本研究においても、テンパリング前のバター及び植物油を原料とした基準試料は、それぞれ $20 \sim 24^\circ\text{C}$ 及び 17.5°C で固体含有率と粒子径が急激に小さくなった。また、急冷して固化させた基準サンプルの比容積 (Fig.-9) は、 -30°C 付近から温度の上昇につれて増加しているが、 0°C 付近からは温度の上昇にもかかわらず減少している。そして、比容積は 17.5°C 付近で極小値を持ち、 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ で急激に増加している。このことは、基準サンプルを急冷することによって生成した不安定型の結晶が $0 \sim 20^\circ\text{C}$ で安定型に変化して体積収縮を起こし、 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ で結晶が融解したことを示唆している⁷⁾。

また、今回用いたマーガリンと基準サンプルは急冷して結晶化させた。このため、テンパリング前の試料に含まれる油脂結晶は不安定型であると考えられる。これらの試料をテンパリングすると 3・1 項で述べたように固体の含有率が減少する。これは、油脂結晶が体積収縮することを示唆している。さらに、今回用いたマーガリンとバターは水分を含み、一方、基準試料は水分を含んでいないことから、テンパリング処理時に起こっている上記の現象は水分含有の有無には依存しない。

Fig.-9 Specific volume of standard sample in rapid crystallization.

以上の状況から、テンパリング時に起こる、凝集した微小粒子の解きほぐされる現象は、油脂結晶そのものが不安定な形態から安定な形態に変化すること起因するものと考えられる。

5 結 論

テンパリング処理前後の油脂製品中の固体含有率と粒子径の温度依存性の解析及び構造観察から、以下の事項が明らかになった。

- 1) テンパリング前の油脂製品中の固体粒子は、微小粒子の凝集体であり、温度を上昇させるとある温度範囲で急激に粒子径が小さくなる。
- 2) 油脂製品にテンパリング処理を施すと固体含有率と粒子径が小さくなり粒子数が急激に増加する。
- 3) テンパリング時には、凝集した微小粒子の分散が起こり、この現象は油脂結晶そのものの多形現象に起因する。

[平成 2 年 (1990 年) 11 月 19 日受理]

文 献

- 1) E. Sambuc, M. Naudet, *Dechema-Monographien*, 77, 351 (1974)
- 2) N. Hirokawa, Y. Harano, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 1, 54 (1991)
- 3) N. Hirokawa, H. Morikawa, Y. Harano, "International Symposium of Functional Materials and Industrial Crystallization '89 OSAKA", Osaka (1989) p.205
- 4) J.M. Deman, F.W. Wood, *J. Dairy Sci.*, 41, 369 (1958)
- 5) T. Sone, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 16, 961 (1961)
- 6) C.W. Hoerr, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 37, 539 (1960)
- 7) A.E. Bailey, "Melting and Solidification of Fats", Interscience Publishers, INC., New York (1950), p.93