

## 無水乳脂肪の分別画分の性状と分別条件の検討

丹治幹男<sup>1,2</sup>・大西正男<sup>1</sup>・司城不二<sup>2</sup>

(受理：2000年11月30日)

An examination of the conditions for the melt crystallization process of milk fat and the characteristics of milk fat fractions

Mikio Tanji<sup>1,2</sup>, Masao Ohnishi<sup>1</sup>, and Fuji Tsukasaki<sup>2</sup>

### 摘 要

無水乳脂肪を最終温度23℃で1段階自然分別して、ヨウ素価27で軟化点41.1℃の結晶画分(HF1)を24%の収量で得た。次いで、液状画分(SF1)に対して2段階分別を行い、分別物の収量と性状に及ぼす初期温度、最終温度および攪拌速度の影響を検討した。初期温度18℃と30℃の条件で比較すると、後者では不定形の大きな結晶(500 $\mu$ m程度)のみが析出して濾過が容易であった。得られた結晶画分(HF2)は、固体脂指数が高く、また1段階分別で得られたHF1に次ぐ高い軟化点を有していた。SF1を冷却すると、12.5℃で温度が下がらない「hold状態」になり、500 $\mu$ m程度の不定形結晶と小さい150 $\mu$ m程度の球形結晶が得られた。それより少し高い温度(13℃)に設定すると、小さい球形結晶(100 $\mu$ m程度)のみが大量に生じた。この場合、濾過が困難であったがHF2の収量は43%と高かった。ヨウ素価から判断すると、得られたHF2は12.5℃の条件と比べて融け易い性状であった。これは、中融点性のトリグリセリド種がより多く液状画分からHF2へと移行したことによると考えられた。攪拌速度については、速い条件(50rpm)でも遅い条件(28rpm)でも細かい結晶(50~100 $\mu$ m)が析出し、濾過効率の面から中間速度(43rpm)が適当であった。

キーワード：乳、脂肪、分別、トリグリセリド、高融点画分

<sup>1</sup> 帯広畜産大学生物資源科学科応用生命科学講座 〒080-8555 北海道帯広市稲田町

<sup>2</sup> よつ葉乳業(株)事業本部研究開発グループ 〒060-0003 北海道札幌市中央区北3条西2丁目10-2

<sup>1</sup> Department of Bioresource Science, Obihiro University of Agriculture and Veterinary Medicine, Obihiro, Hokkaido 080-8555, Japan

<sup>2</sup> Research and Development Department, Yotsuba Milk Products Co., Nishi 2-10-2, Kita 3, Chuo-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0003, Japan

## 結 言

一般に天然の油脂（脂肪）は、常温で液状のトリグリセリド種から高い融点を持つ固体のトリグリセリド種まで、種々のトリグリセリド分子種から構成されている。油脂は温度が高いと熱運動が激しくなって液状を示すが、温度が低下すると熱運動エネルギーが小さくなり、逆に分子間力が大きくなって固体の状態になる。完全に溶解した油脂をある条件下で冷却していくと高融点のトリグリセリド種が結晶化し、液体油の中に固形物を分散させたような状態となる。これを分離して、高融点性トリグリセリド種からなる画分（Hard fraction、HF、固体）と低融点性トリグリセリド種からなる画分（Soft fraction、SF、液体）を得る油脂の加工技術を分別という<sup>1)</sup>。

分別は、油脂を冷却して結晶化させる工程と、結晶部（固体部）と非結晶部（液体部）を分ける工程の2つからなる。一般的に、分別法としては自然分別、界面活性剤分別、溶剤分別、超臨界二酸化炭素抽出などの方法が確立されている。これらのどの方法を用いるかは、油脂の種類や利用目的等によって異なる。一般には自然分別には吸引濾過法が、界面活性剤分離には遠心分離法が向いていると考えられている。

わが国では古くからサラダ油を作る時に分別（ウィンターリング）が行われているが、1970年代に乳脂肪本来の物性を改良する試みとして乳脂肪の分別に関する研究が開始された<sup>2)</sup>。現在では、乳脂肪においても食品の多様化と共に分別法が広く利用されている。しかし、乳脂肪の適正な分別条件についてはまだ十分な知見が得られていない。乳脂肪の分別においては、芳醇な風味の保持や他成分の混入防止の観点から、一般的には自然分別法が用いられている<sup>3)</sup>。分別された画分は、展延性の良好なバターの製造<sup>4)</sup>、製菓用特殊油脂の製造<sup>5)</sup>、チョコレートやアイスクリームへの利用など、その応用は幅広い。

乳脂肪分別において、溶解したバターオイルを結晶化させて分別する1段階処理の報告は数多くあるが、1段階目で分離された液状画分をさらに結晶化させて分別（より低融点性の画分の調製）を行う2段階分別処理に関する研究は少ない。今回は、ソフ

トバターなどへの応用・実用化を念頭において、1段階分別で得られた画分の特性を分析するとともに、より低融点性の画分を得るために、2段階分別処理に影響を与える各種の要因を調査した。

## 実験材料および方法

### 1. 無水乳脂肪の調製

無塩バター（冬季、1月前後の製造）を100Lタンクにて静置・溶解し（60℃、1時間）、分離したバターセラムをタンク下部より排出・除去した後、タンク内に油層とはほぼ同量の温水（55℃）を加え、バターオイル部分を数回洗浄（水層はタンク下部のバルブより排出）した。このオイルを遠心分離し、無水乳脂肪（Anhydrous milk fat、AMF）35kgを得た。

### 2. 分別

#### 1) 1段階分別

基本的温度条件は以下の通りである。

- ・初期温度（Initial temperature、IT）：31℃
- ・最終温度（Final temperature、FT）：23℃
- ・冷却速度（Cooling rate、CR）：1.5℃/h
- ・攪拌速度（Agitation speed、AS）：22.5rpm  
（上下2枚の羽根を使用）

AMFを55℃で30分間保持した後、IT31℃までの冷却の際、37℃までは31℃の恒温水を、31℃までは27℃の恒温水を用いて急冷を避けた。IT31℃からFT23℃までの冷却には、設定したCRに従うようプロクールバス水を用いた。

#### 2) 2段階分別

原料AMFを冷却し、生じた結晶を分別した後（1段階分別。結晶画分をHF1、液状画分をSF1とする）、得られたSF1画分（27kg）を2段階分別用オイルとした。2段階分別では、ある条件で結晶化を行った後、一部について濾過を行って結晶画分（HF2）と液状画分（SF2）を調製し、両者の収量と結晶の大きさ等を測定した。残りの試料は再び溶解し、さらに別の条件で結晶化を行った。

2段階分別における比較対照区の温度条件とアジテーターの攪拌速度は以下の通りである。

- ・初期温度（IT）：18℃
- ・最終温度（FT）：12.5℃
- ・冷却速度（CR）：1.0℃/h

・ 攪拌速度 (AS) : 43rpm (1枚の羽根を使用)

1段階分別の液状画分を40℃で30分間保持した後、IT18℃までの冷却の際、27℃までは20℃の恒温水を、18℃までは15℃の恒温水を用いて急冷を避けた。IT18℃からFT12.5℃までの冷却には、設定したCRに従うようプロクールバス水を用いた。

### 3. 分析項目と方法

#### 1) 結晶画分と液状画分の収量

冷却により形成された結晶、すなわち高融点トリグリセリドを多く含む画分 (HF) と残った液状脂肪 (SF) の分離は、Toyo No. 1濾紙を用いて吸引濾過して行い、それぞれを秤量して両画分の収量を求めた。

#### 2) 結晶粒子径

光学顕微鏡による目視で測定した。

#### 3) ヨウ素価

Wijs法で測定した。

#### 4) 軟化点

基準油脂分析試験法に準拠し、エレクトックス自動軟化点測定装置により測定した。なお、AMF、HFおよびSFの軟化点測定時のターニングポイント (0.5℃/minに昇温速度を落とす温度) は、それぞれ20℃、30℃および7℃とした。

#### 5) 脂肪酸組成

常法によりガスクロマトグラフにて分析した。ガスクロマトグラフはShimadzu GC-13A (FID検出器付) を用い、脂肪酸成分の分離にはTC-WAX (30m×0.25mm i.d., Df = 0.25 μm) のキャピラリーカラムを使用した。

#### 6) 固体脂指数

DSC (Differential Scanning Calorimeter) により測定した。DSC分析は理学電機製示差走査熱量計DSC8230を用い、サンプル10mgで-40℃から50℃までの昇温は3℃/min、サンプリングは0.3secの条件で行った。

## 実験結果および考察

### 1. 1段階分別によって得られた画分の特徴

#### 1) 収量と結晶の形状

原料AMFを1段階分別した結果、HFとSFの収量は24%と76%となった。既往の報告<sup>1) \*</sup> ではFTが24~27℃の間におけるHFの収量は36~60%である

ので、今回の成績はそれより低かった。また、析出した結晶径は70~300 μmの範囲で、そのうち最も多く見られた結晶は200 μm程度の大きさであった。このように、濾過を困難にする小さいサイズ (100 μm以下) の結晶は少なく、また結晶表面の毛羽立ちも見られなかったことから、今回、用いた1段階分別の条件は濾過効率の面では良好な結晶状態となることが判明した。

一般に油脂の分別において、結晶と液状相との分離を効率的に行うためには分離しやすい形態 (200 μm以上のサイズ) の結晶を析出させることが重要である。それは、①初期温度 (IT、完全に溶解した乳脂肪に結晶核を生成させる温度)、②冷却速度 (CR)、③最終温度 (FT、結晶を十分に成長させる最終冷却温度)、④攪拌羽根の形状、⑤攪拌速度 (AS)、⑥攪拌時間などによって影響されることが報告されている<sup>1)</sup>。著者らの予備調査 (データ非掲載) では、CRを1.5℃/hから2.0℃/hに上げると結晶サイズの増加とHFの収量減少が観察され、一方、CRを1.5℃/hから0.5℃/hへ下げると結晶表面の毛羽立ちによる低融点性画分の抱き込みによってHFの収量が増加した。FTの影響としては、FTを23℃から13℃まで低下させると小さな結晶が増加し、さらに液状油脂の増粘が起きるために分離効率の低下が見られ、HFの収量が増加した。また、ASの影響としては、ASが速いほど結晶サイズが小さくなり、濾過段階で液状油脂が残るためにHFの収量が高くなった。このように、析出する結晶径が小さい、あるいは毛羽立つほど分離効率が低下することから、低融点性トリグリセリド種 (液状油脂) がHFの方に取り込まれてHFの収量が増加した。したがって、本研究の1段階分別においてHFの収量が低かったのは、結晶サイズが比較的大きく、濾過操作で低融点性画分の抱き込みが少なかったことによると推測される。また、分別の操作において結晶を吸引濾過する程度によっても画分の収量が変動するものと考えられる。

#### 2) ヨウ素価と軟化点

原料のAMF、HFおよびSFのヨウ素価と軟化点をTable 1に示す。HFのヨウ素価は27で、AMFやSFのそれよりも低かったことから、HFでは飽和脂肪酸が濃縮されていることが確認された。また、HF

Table 1. Iodine value and melting point of anhydrous milk fat and its fractions obtained by first step fractionation

Fraction	Iodine value	Melting point (°C)
AMF*	35	29.4
HF**	27	41.1
SF***	35	16.4

\* Anhydrous milk fat

\*\* Hard fraction(solid fraction)

\*\*\* Soft fraction(liquid fraction)

とSFの軟化点はそれぞれ41.1℃と16.4℃で、AMFのそれ(29.4℃)よりそれぞれ約10℃増減していた。近藤は1段階別で得られる両画分の軟化点の差を10℃と報告しているが<sup>2)</sup>、それと比べて今回得られた両画分の軟化点の差は約25℃と大きかった。このことは、本研究で得られたHFには中融点性と低融点性のトリグリセリド種群がほとんど混入していないことを意味している。

### 3) 脂肪酸組成

AMF、HFおよびSFの脂肪酸組成を比較した結果をFig. 1に示す。いずれもミリスチン酸(C14)、パルミチン酸(C16)、ステアリン酸(C18)およびオレイン酸(C18:1)が主要な脂肪酸成分で、これらの割合にはAMFとSFとの間では大きな違いがなかった。しかし、HFではC14、C16およびC18の量比がAMFやSFと比べて高く、逆にC18:1の量比が低かった。このように、HFではC14以上の高級飽和脂肪酸の占める割合が増加し、相対的に不飽和脂肪酸(C18:1とリノール酸、C18:2)が減少していることが判明した。この結果は、上記2)項のヨウ素価の分析結果を裏付けるものである。先に、JebsonはFT25℃で分画した画分について脂肪酸組成を分析し、SFとHFとの間でC14以下の低級脂肪酸の割合にはほとんど差がなく、C16、C18およびC18:1の割合に顕著な違いが見られることを報告しているが<sup>1)</sup>、今回の分析結果はそれと概ね一致していた。

### 4) 個体脂指数

分別された画分の個体脂指数をFig. 2に示す。個体脂指数のパターンを比較すると、AMFに比べてHFでは-10℃から、SFでは-5℃からそれぞれ変化が見られた。また、個体脂指数が0%になる温度はAMF(35℃)よりもHF(45℃)では10℃高く、

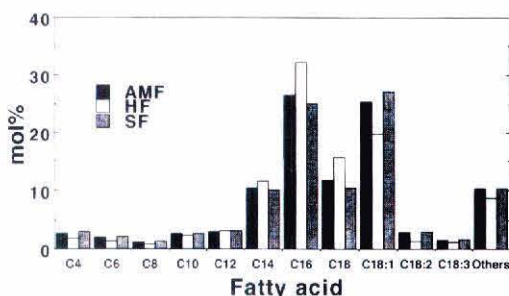


Fig. 1. Fatty acid composition (mol%) of anhydrous milk fat and its fractions obtained by first step fractionation.

逆にSF(25℃)では10℃低くなっていた。これは、上述したHFとSFの軟化点がAMFよりそれぞれ10℃増減している結果(Table 1)と符号している。

上記1)~3)項の結果と合わせて総合的に判断すると、分別された結晶画分の収率は低かったが、高融点性のトリグリセリド群を選択的に除去出来たことから、用いた条件は従来の報告と比べて2段階分別を行う前処理としては適していると考えられる。

## 2. 2段階分別における諸要因の影響

### 1) 初期温度

比較対照条件(IT18℃)での2段階分別では、冷却すると12.5℃で、それ以上温度が下がらない「hold状態」となり、その後数時間してから温度上昇を伴う急激な結晶化が進行した。析出した結晶の形状としては、500μm程度の不定形のものとして150μm程度の球形の2種類が観察された。また、この

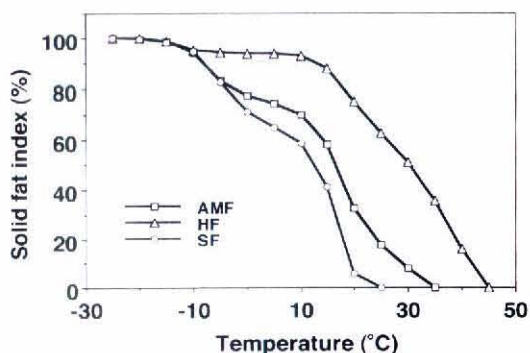


Fig. 2. Solid fat index of anhydrous milk fat and its fractions obtained by first step fractionation.

条件では、ITに到達した時点で既にタンク内の液状油脂表面に微結晶の析出が見られた。このことは、IT18℃に達するまでの冷却過程が急冷であることを示している。そこで、IT30℃として検討すると、大きな不定形の結晶（約500 $\mu$ m）のみが析出し、球形結晶は見られなかった。このように、IT30℃の条件ではサイズの大きい結晶状態（濾過し易い形態）となり、またHFの収率もIT18℃と比べて高かった（Table 2）。これは、生じた結晶量もIT30℃の方が多かったことに起因している。したがって、急激な結晶化を 방지、濾過し易い良好な結晶状態（サイズと量）を得るためには、高い初期温度（30℃程度）からの長い結晶化時間あるいは徐冷が有効であると判断された。

IT30℃の条件で分別された画分のヨウ素価を比較対照条件（IT18℃）と比べると（Table 2）、SFでは

Table 2. Yield and iodine value of milk fat fractions obtained by second step fractionation

Conditions			Fraction	Proportion (%)	Iodine value
IT	FT	AS			
18	12.5	43	HF2	6.9	23
			SF2	93.1	35
30	12.5	43	HF2	13.3	28
			SF2	86.7	35
18	13	43	HF2	43.2	29
			SF2	56.8	38
18	12.5	50	HF2	21.9	27
			SF2	78.1	36

IT:Initial temperature(°C)

FT:Final temperature(°C)

AS:Agitation speed(rpm)

差が見られなかったが、HF2ではIT30℃の方が高かった。このことは、30℃の条件で得られたHF2では不飽和脂肪酸の割合が高いことを示している。しかし、固体脂指数を測定すると（Fig. 3-A）、HF2については-10℃より高温域で比較対照条件の方が固体脂指数が低く（融け易く）なっていた。脂肪の融け易さはトリグリセリド分子の構成脂肪酸の不飽和度と鎖長によって決定されるが、HF2の性状についてIT18℃と30℃を比べると、前者の条件の方が固体脂指数が低く、且つヨウ素価も低いという結果となった。したがって、IT18℃で得られたHF2にはIT30℃の場合と比べて短・中鎖脂肪酸が多く含まれており、それが脂肪酸の不飽和度よりもHF2の融け易さに大きく作用していると言える。以上の結果から、IT30℃での分別のように大きい結晶のみを析出させると、より高融点性の（融け難い）トリグリセリド種がHF2に多く含まれることが考えられる。このように、1段階分別で得られるHFに次ぐ融点の高い乳脂肪画分を多く得る条件としてはIT30℃での結晶化が適していると判断される。

一方、SF2の固体脂指数についてはIT18℃と30℃との間で差が生じなかった（Fig. 3-B）。2段階分別で得られたSF2の中には低融点性と中融点性のトリグリセリド種が存在すると考えられるが、IT18℃と30℃のいずれにおいてもSF2が大部分を占めているので、一部の中融点性トリグリセリド種がHFに移行してもSF2の固体脂指数には顕著な影響が出ないものと判断される。

初期温度を20℃に設定すると、析出した結晶は比較対照条件の場合とほぼ同じで、結晶の形状にも差

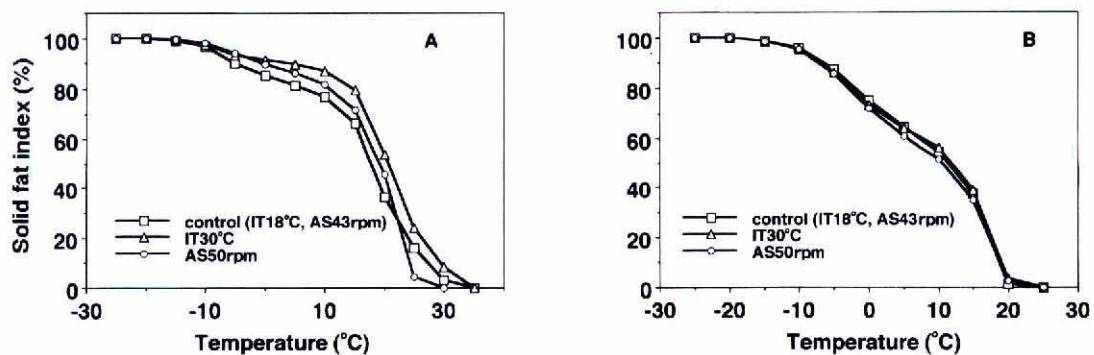


Fig. 3. Solid fat index of milk fat hard fractions (A) and soft (B) fractions obtained by second step fractionation.

がなかった（データ非掲載）。なお、IT20℃からの冷却過程においても急激な結晶化が13℃付近で認められた。

### 2) 最終温度

FTを13℃とすると、比較対照条件（FT12.5℃）で見られた2種の結晶タイプ（500 $\mu$ mの不定形と150 $\mu$ mの球形）は少なくなり、より小さい100 $\mu$ m前後の球形結晶が多数析出した。この場合、HF2の収量が43%と高かったが（Table 2）、これは、析出した結晶量が多かったことに加えて結晶サイズが小さいために濾過効率が低下して液状油脂の一部が結晶画分（HF2）中に残存したことによると考えられる。また、FT13℃で得られた両画分のヨウ素価は29と38で、それぞれ比較対照条件と比べて高かった（Table 2）。

一般にFTが低い条件で分別すると低融点性のトリグリセリド種が多い（より融け易い）液状画分（SF）が残ると予想されるが、ヨウ素価から推論すると、逆にFT13℃でのSF2の方がFT12.5℃よりも融け易い性状を有していた。このことは、最終温度の高低よりもその温度で析出する結晶状態（形態と量）が分別物の性状に影響し、恐らく球形結晶の量が多くなる状況では中融点性以上の融け難いトリグリセリド種が効率よく結晶化されていることから低融点性の液状トリグリセリド種が相対的に多くSF2に残る（ヨウ素価がより高いSF2が得られる）ことを示している。しかし、FT13℃の条件は、前述したように分離効率の低下を引き起こすために生産レベルでの実用性に乏しい。一方、FT13℃で高い収率で分別されたHF2は、中融点性トリグリセリド種を多く含むと推測されるので、個体脂指数を測定していないが、結晶画分としては今回検討した条件の中で最も融け易い性状であると言える。

### 3) 攪拌速度

AS50rpmの条件で2段階分別すると、析出した結晶はほとんど球形（100 $\mu$ m）で、比較対照条件（AS43rpm）と比べて結晶量は多くてHF2の収量も高かった（Table 2）。この傾向は、前述したように1段階分別の場合と同様であった。しかし、AS28rpmの条件で結晶化を行ったところ、さらに細かい不定形の結晶（50 $\mu$ m程度）が大量に析出し、濾過効率の低下が懸念された（データ非掲載）。こ

のようにASを低くした場合も逆に結晶サイズが小さくなり、結果的には濾過効率の面からAS43rpmが最も実用性に適していると結論付けられた。

Grall & Hartelは、AS75~125rpmの範囲でFT15℃、20℃および30℃の温度域で分別を行い、ASが結晶化に影響をおよぼす要因としては、①攪拌力による結晶の分裂と集合、②攪拌による熱と物質（トリグリセリド分子）の移動、などを挙げている<sup>11</sup>。彼らがFT15℃で得た結晶は、本研究と類似した均一な球形（100 $\mu$ m前後）であった。FT15℃の条件では、上記の①よりも②の要因が大きいと報告しているが、球形結晶の形成における乳脂肪の攪拌による熱と物質の移動の影響については未詳で、恐らく結晶格子に結合するトリグリセリドの分子レベルでの問題であるとされている。

AS50rpmの条件で分別された画分のヨウ素価を比較対照条件（43rpm）と比べると（Table 2）、SF2では両条件でほとんど差が見られなかったが、HF2ではAS50rpmの方が高かった。また、個体脂指数を測定すると（Fig. 3-A）、HF2については-10℃から20℃の範囲ではAS50rpmの方が比較対照条件よりも高かったが、実用面で問題となる20℃以上では逆にAS50rpmの方が低かった。また、個体脂指数が0%になる温度もAS50rpmの方がAS43rpmと比べて5℃低かった。このように、AS50rpmの条件で得られたHF2は、AS43rpmの場合と比べて実用的には融け易い性質を有していると言える。これは、AS50rpmの条件では球形結晶のみが大量に析出したので、上記2) 項で記述したように中融点性のトリグリセリド種がより多く結晶中に取り込まれたことによると推定される。今後、分別画分のトリグリセリド分子種の組成を比較検討して、その検証を行う必要がある。

一方、SF2の個体脂指数はAS50rpmと比較対照条件との間ではほとんど差が見られなかった（Fig. 3-B）。AS50rpmの場合、中融点性のトリグリセリド種がHF2に移行したと考えられるが、HF2の収量増（15%）から算出される移行量はSF2の全量（収率で78%）に対して少ないことから、上記1) 項で前述したように中融点性トリグリセリド種の減少による影響がSF2では顕著に観察されなかったと判断される。

以上の結果から、AS50rpmの条件でHF2を調製すると、比較対照条件の場合と比べて柔らかい中融点性のトリグリセリド種を多く含む乳脂肪画分が分離出来ることが明らかになったが、分別時の結晶サイズが小さくなるために分離効率の低下を引き起こすと考えられる。

### 参 考 文 献

- 1) 金沢 仁：乳技協資料, **36**, 20 (1986).
- 2) 近藤 敏：乳技協資料, **26**, 2 (1976).
- 3) 渡辺孝弘, 村上元威, 東 雅幸：ミルクサイエンス, **46**, 84 (1997).
- 4) W. A. McGillivray : *New Zealand J. Dairy Sci. & Technol.*, **7**, 111 (1972).
- 5) M. A. Humphries : *New Zealand J. Dairy Sci. & Technol.*, **6**, 28 (1971).
- 6) J. M. De Man and M. Finoro : *J. Inst. Can. Sci. Technol. Aliment.*, **13**, 167 (1980).
- 7) R. S. Jebson : *XVIII Int. Dairy Congr.* 1E, 240 (1970).
- 8) R. Norris, I. K. Gray, A. K. R. McDowell and R. M. Dolby : *J. Dairy Res.*, **38**, 179 (1971).
- 9) J. W. Sherbon, R. M. Dolby and R. W. Russell : *J. Dairy Res.*, **39**, 325 (1972).
- 10) R. G. Black : *Aust. J. Dairy Technol.*, **28**, 116 (1971).
- 11) D. S. Grall and R. W. Hartel : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, 741 (1992).

### Summary

Anhydrous milk fat was first fractionated to obtain a hard fraction (HF1) by cooling to a final temperature of 23°C (FT). The iodine value was 27, melting point 41.1°C and the yield 24%. Using the residual soft (liquid) fraction (SF1), the second fractionation was carried out to investigate effects of initial temperature (IT), FT, and agitation speed (AS) on the yield and characteristics of the subfractions. In the case of an IT of 30°C, the filtration of non-formal crystals that had formed was easy because of their larger size (500 μm) compared with an IT of 18°C. The hard fraction (HF2) thus obtained had a high solid fat index, and a high melting point compared to HF1. In the cooling process of SF1, the "holding state" appeared at 12.5°C followed by the formation of non-formal crystals (500 μm) and sphere ones (150 μm). Otherwise, larger amounts of small sphere crystals (100 μm) were formed when FT was set at 13°C. The HF2 obtained had a high yield (43%), but the filtration process was difficult. Judging from its iodine value, the HF2 prepared with a FT of 13°C melted more easily, compared to one with a FT of 12.5°C, which could be due to the increasing amount of triglyceride species with middle-melting points that moved from the liquid fraction to the HF2. Concerning AS, 43rpm was shown to be the optimum speed from the viewpoint of the filtration efficiency.

**Key words:** milk, fat, fractionation, triglyceride, hard fraction