



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101842020 B

(45)授权公告日 2016.10.26

(21)申请号 200880113580.8

(22)申请日 2008.09.08

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 101842020 A

(43)申请公布日 2010.09.22

(30)优先权数据
2007-232566 2007.09.07 JP
2008-061052 2008.03.11 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2010.04.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2008/066172 2008.09.08

(87)PCT国际申请的公布数据
W02009/031679 JA 2009.03.12

(73)专利权人 日清奥利友集团株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 有本真 上原秀隆 菅沼智巳
土屋欣也 根岸聪

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
A23D 9/00(2006.01)
C11C 3/10(2006.01)
C12P 7/64(2006.01)

(56)对比文件
JP 昭62-61589 A,1987.03.18,全文.
JP 特开平7-155107 A,1995.06.20,全文.
JP 特开平11-246893 A,1999.09.14,全文.
审查员 姚宇博

权利要求书1页 说明书16页

(54)发明名称

硬质脂肪的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种硬质脂肪的制造方法,其用含有来自米根霉和/或来自德氏根霉的脂肪酶与大豆粉末的造粒粉末脂肪酶作用于选自碳原子数16~22的直链饱和脂肪酸及其低级醇酯中的1种以上物质以及在2位具有油酰基和/或亚油酰基的甘油三酯,进行酯交换反应,反应后除去粉末脂肪酶。该方法为适于工业化制造作为可可脂的代用脂而具有优良特性的硬质脂肪的方法。

1. 一种硬质脂肪的制造方法,其特征在于,其用以大豆粉末将来自米根霉(*Rhizopus oryzae*)和/或来自德氏根霉(*Rhizopus delemar*)的脂肪酶造粒而成的造粒粉末脂肪酶作用于选自碳原子数16~22的直链饱和脂肪酸及其低级醇酯中的1种以上物质以及在2位具有油酰基和/或亚油酰基的甘油三酯,进行酯交换反应,反应后除去粉末脂肪酶,其中,大豆粉末相对于脂肪酶的使用量,以质量基准计为0.1~20倍的量。

2. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,作为选自碳原子数16~22的直链饱和脂肪酸及其低级醇酯中的1种以上物质,使用硬脂酸和/或其低级醇酯,制造富含1,3-二硬脂酸-2-油酸甘油酯和/或1,3-二硬脂酸-2-亚油酸甘油酯的硬质脂肪。

3. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,作为选自碳原子数16~22的直链饱和脂肪酸及其低级醇酯中的1种以上物质,使用棕榈酸或其低级醇酯与硬脂酸或其低级醇酯的混合物,制造富含在2位具有油酰基和/或亚油酰基且具有棕榈酰基与硬脂酰基各1个的甘油三酯的硬质脂肪。

4. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,在2位具有油酰基的甘油三酯为选自牛油树脂低熔点部分、高油酸葵花籽油、高油酸红花油、高油酸低亚麻酸菜籽油、棕榈油或棕榈分提油中的1种以上。

5. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,大豆粉末的脂肪含量在5质量%以上。

6. 根据权利要求5所述的制造方法,其中,大豆粉末的脂肪含量为10~25质量%。

7. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,大豆粉末为全脂大豆粉。

8. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,90质量%以上的粉末脂肪酶的粒径为1~100 μm 。

9. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,除去粉末脂肪酶后,进行蒸馏、分提及精制。

10. 根据权利要求1所述的制造方法,其特征在于,在碳原子数16~22的直链饱和脂肪酸及其低级醇酯使用碳原子数不同的2种以上的脂肪酸的酯交换中,直链饱和脂肪酸及其低级醇酯的碳原子数16、18、20、22的各脂肪酸的质量百分率值与在2位具有油酰基和/或亚油酰基的甘油三酯的1位及3位的碳原子数16、18、20、22的各脂肪酸残基的质量百分率值的偏差在10%以内。

硬质脂肪的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在1,3位具有碳原子数16~22的饱和脂肪酸残基、在2位具有油酰基的甘油三酯(F_{MS}OF_{MS})的制造方法,尤其涉及作为可可脂的代用脂(CBE)的优良硬质脂肪的制造方法。本发明还涉及在1,3位具有碳原子数16~22的饱和脂肪酸残基、在2位具有亚油酰基(亚油酸残基)的甘油三酯(F_{MS}LF_{MS})的制造方法,尤其涉及作为巧克力硬度调节剂的优良硬质脂肪的制造方法。

背景技术

[0002] 以可可脂为首的硬质脂肪广范用在以巧克力为主的糕点、面包等食品、药品及化妆品等中。这些硬质脂肪以1,3-二棕榈酸-2-油酸甘油酯(POP)、在2位具有油酰基且具有棕榈酰基和硬脂酰基各1个的甘油三酯(POS)以及1,3-二硬脂酸-2-油酸甘油酯(SOS)等在分子内含有1个不饱和键的甘油三酯类(F_{MS}OF_{MS})为主要成分。此外还已知作为巧克力硬度调节剂的优异1,3-二硬脂酸-2-亚油酸甘油酯(SLS)等在分子内具有2个不饱和键的甘油三酯类。

[0003] 通常,这类甘油三酯能够以含该成分的天然油脂例如棕榈油、牛油树脂(shea butter)、娑罗双树脂(sal fat)、印度铁树脂(illipe butter)等油脂或其分提油形式而获得。其中,作为富含POP的油脂使用棕榈油、作为富含POS的油脂使用印度铁树脂、作为富含SOS的油脂使用牛油树脂、娑罗双树脂等。作为可可脂代用脂等的硬质脂肪一般直接使用这些物质或适当配合后使用。然而,由于牛油树脂、娑罗双树脂、印度铁树脂等皆为野生种,因此,存在着其收获量及价格会因天气等的影响而有较大变动、严重时甚至无法确保所需量的问题。

[0004] 因此提出下述方法:并非将棕榈油、牛油树脂、娑罗双树脂、印度铁树脂等油脂的分提油作为上述甘油三酯,而是用1,3选择性脂肪酶作用于特定的油脂,利用酯交换反应来制造(专利文献1~5)。在这些文献中公开了使用根霉(Rhizopus)属脂肪酶、曲霉(Aspergillus)属脂肪酶、毛霉属(Mucoraceae)脂肪酶、胰腺(pancreatic)脂肪酶、米糠(rice bran)脂肪酶作为1,3选择性脂肪酶。

[0005] 此外,通常在如上所述的酯交换反应时,将反应后的脂肪酸进行回收并加氢而进行再利用。此时,为了制造POS这样的1,3位不同的甘油三酯而在原料中使用多种脂肪酸时,为了使所回收的脂肪酸原料的组成再平衡,需要进行分析所回收的脂肪酸原料并添加不足的脂肪酸原料的工序。

[0006] 然而,仍然期望一种更高效、更适合工业化制造可可脂代用硬质脂肪的方法。

[0007] 专利文献1:日本特开昭55-071797

[0008] 专利文献2:日本特公平03-069516

[0009] 专利文献3:日本特公平06-009465

[0010] 专利文献4:W096/10643

[0011] 专利文献5:W003/000832

发明内容

[0012] 本发明的目的在于,提供一种适合工业化制造作为可可脂代用脂具有优异特性的硬质脂肪的方法。

[0013] 本发明的目的在于,在提供一种适合工业化制造作为可可脂代用脂具有优异特性的硬质脂肪的方法时,进而提供能提高反应的选择性及反应效率的制造方法。

[0014] 本发明的目的还在于,提供一种适合工业化制造作为可可脂代用脂具有优异特性的硬质脂肪、且无需进行脂肪酸原料的再平衡的简便制造方法。

[0015] 利用以含有蛋白质的特定材料将特定的脂肪酶造粒而成的造粒粉末脂肪酶的作用而进行酯交换反应时,向该酯交换反应中供给选自碳原子数16~22的直链饱和脂肪酸及其低级醇酯中的1种以上物质以及在2位具有油酰基和/或亚油酰基(linoleoyl)的甘油三酯,能够解决上述课题,本发明是基于这样的见解而完成的。

[0016] 即,本发明提供一种硬质脂肪的制造方法,其用含有来自米根霉(*Rhizopus oryzae*)和/或来自德氏根霉(*Rhizopus delemar*)的脂肪酶与大豆粉末的造粒粉末脂肪酶作用于选自碳原子数16~22的直链饱和脂肪酸及其低级醇酯中的1种以上物质以及在2位具有油酰基和/或亚油酰基的甘油三酯,进行酯交换反应,反应后除去粉末脂肪酶。

[0017] 本发明还提供1位与3位为不同的直链饱和脂肪酸的甘油三酯的制造方法。此外,在所提供的制造方法中,直链饱和脂肪酸及其低级醇酯的碳原子数16、18、20、22的各脂肪酸的质量百分率值与在2位具有油酰基和/或亚油酰基的甘油三酯的1位及3位的碳原子数16、18、20、22的各脂肪酸残基的质量百分率值的偏差在10%以内,无需进行回收后再使用的原料脂肪酸及其低级醇酯的再平衡。

[0018] 根据本发明,在使用硬脂酸或硬脂酸的低级醇酯时,能简易且高效地得到富含SOS和/或SLS的油脂。此外,使用山嵛酸或山嵛酸的低级醇酯时,能得到富含1,3-二山嵛酸-2-油酸甘油酯(BOB)和/或1,3-二山嵛酸-2-亚油酸甘油酯(BLB)的油脂。同样地,在使用硬脂酸与棕榈酸的混合物、或硬脂酸的低级醇酯与棕榈酸的低级醇酯的混合物时,能得到很难制造的富含POS和/或PLS的油脂。另外,由于使用棕榈酸的低级醇酯时能得到富含POP和/或PLP的油脂,因此,将这样获得的富含SOS的油脂、富含BOB的油脂、富含POS的油脂、富含POP的油脂、富含SLS的油脂、富含BLB的油脂、富含PLS的油脂以及富含PLP的油脂分别单独使用或将它们以期望的比率混合,能得到接近可可脂性能的可可脂代用硬质脂肪,或与可可脂不同的新特性的可可脂代用硬质脂肪。尤其是通过将这样的硬质脂肪与可可脂及甜味料组合,可以提供优异的巧克力制品。

[0019] 根据本发明,在制造1位与3位为不同的直链饱和脂肪酸基的甘油三酯时,无需进行回收后再使用的原料脂肪酸及其低级醇酯的再平衡,为一种简单的制造方法,此外,由于已回收的脂肪酸及其低级醇酯中的特定的脂肪酸不会过剩,因而不用废弃已回收的脂肪酸及其低级醇酯的一部分而能都加以利用,因此能提供一种原料利用率高的制造方法。

具体实施方式

[0020] 在本发明中,作为用于制造硬质脂肪而使用的原料油脂,可优选列举在2位具有油酰基和/或亚油酰基的甘油三酯或富含其的油脂。尤其是S00或P00这样的含有一定量的(优

选1~70质量%) 在1位或3位的任一处预先具有应导入到1位与3位的饱和脂肪酸基的甘油三酯的油脂, 由于后述的饱和脂肪酸或饱和脂肪酸的低级醇酯的必要量较少, 因此优选。具体而言, 作为在2位具有油酰基的甘油三酯或油脂, 可以列举: 1,3-二月桂酸-2-油酸甘油酯、1,3-二肉豆蔻酸-2-油酸甘油酯、三油酸甘油酯、牛油树脂低融点部分(例如, 碘值70~80)、高油酸葵花籽油(High Oleic Sunflower Oil)、高油酸红花油(High Oleic Safflower Oil)、高油酸低亚麻酸菜籽油(high oleic low linolenic rapeseed oil)、棕榈油、棕榈分提油、这些的混合油等。此外, 在2位具有亚油酰基的油脂可以列举高亚油酸红花油、大豆油、葡萄籽油等。

[0021] 其中优选上述牛油树脂低融点部分、高油酸葵花籽油、高油酸低亚麻酸菜籽油、棕榈油、棕榈分提油。尤其在制造富含SOS硬质脂肪时, 优选使用牛油树脂低融点部分或高油酸葵花籽油, 在制造富含POS的硬质脂肪时, 优选使用棕榈分提油、尤其是棕榈油经2次分提而得的POP及POO的总含量在40质量%以上(优选在95质量%以下)的棕榈分提油。此外, 在制造富含PLP的硬质脂肪或富含SLS的硬质脂肪时, 优选高亚油酸红花油。

[0022] 作为碳原子数16~22的饱和脂肪酸优选为硬脂酸、棕榈酸、山嵛酸。

[0023] 作为碳原子数16~22的饱和脂肪酸的低级醇酯中的低级醇, 优选为碳原子数1~6的醇, 尤其优选为甲醇、乙醇、异丙醇, 其中更优选乙醇。

[0024] 在2位具有油酰基的甘油三酯与碳原子数16~22的饱和脂肪酸和/或其低级醇酯的使用比率(摩尔比), 优选为1/2以下, 尤其优选在1/2~1/30。

[0025] 本发明中, 优选使用硬脂酸和/或其低级醇酯作为选自碳原子数16~22的直链饱和脂肪酸及其低级醇酯中的1种以上物质来制造富含1,3-二硬脂酸-2-油酸甘油酯(SOS)和/或1,3-二硬脂酸-2-亚油酸甘油酯(SLS)的硬质脂肪。此外, 优选使用棕榈酸或其低级醇酯代替硬脂酸和/或其低级醇酯, 来制造富含1,3-二棕榈酸-2-油酸甘油酯(POP)和/或1,3-二棕榈酸-2-亚油酸甘油酯(PLP)的硬质脂肪。此外, 优选使用山嵛酸或其低级醇酯, 来制造富含1,3-二山嵛酸-2-油酸甘油酯(BOB)和/或1,3-二山嵛酸-2-亚油酸甘油酯(BLB)的硬质脂肪。

[0026] 本发明中, 优选使用棕榈酸或其低级醇酯与硬脂酸或其低级醇酯的混合物作为选自碳原子数16~22的直链饱和脂肪酸及其低级醇酯中的1种以上物质, 来制造富含在2位具有油酰基和/或亚油酰基且具有棕榈酰基与硬脂酰基各1个的甘油三酯(POS和/或PLS)的硬质脂肪。

[0027] 本发明中, 同样地, 优选使用山嵛酸或其低级醇酯与棕榈酸或其低级醇酯的混合物作为选自碳原子数16~22的直链饱和脂肪酸及其低级醇酯中的1种以上物质, 来制造富含在2位具有油酰基和/或亚油酰基且具有山嵛酰基与棕榈酰基各1个的甘油三酯(BOP和/或BLP)的硬质脂肪。

[0028] 此外, 优选使用山嵛酸或其低级醇酯与硬脂酸或其低级醇酯的混合物作为选自碳原子数16~22的直链饱和脂肪酸及其低级醇酯中的1种以上物质, 来制造富含在2位具有油酰基和/或亚油酰基且具有山嵛酰基与硬脂酰基各1个的甘油三酯(BOS和/或BLS)的硬质脂肪。

[0029] 在此, “富含SOS和/或SLS的硬质脂肪”是指, 构成硬质脂肪的所有甘油三酯种类中, 所含1,3-二硬脂酸-2-油酸甘油酯和/或1,3-二硬脂酸-2-亚油酸甘油酯在10质量%以

上,优选含量最多的甘油三酯种类为SOS和/或SLS。这里的上限优选为90质量%。“富含POS和/或PLS”是指,在构成硬质脂肪的所有甘油三酯种类中,所含POS和/或PLS在10质量%以上,优选含量最多的甘油三酯种类为POS和/或PLS。这里上限优选为90质量%。

[0030] 在本发明中,在碳原子数16~22的直链饱和脂肪酸及其低级醇酯使用碳原子数不同的2种以上脂肪酸的酯交换中,通过变更其比率可以变更POP和/或PLP这类对称型的在2位具有油酰基和/或亚油酰基的甘油三酯与POS和/或PLS这类非对称型的在2位具有油酰基和/或亚油酰基的甘油三酯的比率。另一方面,在本发明中,可在酯交换后根据需要对反应体系中残存的脂肪酸及其低级醇酯加氢而进行再利用。

[0031] 再利用时,所再利用的脂肪酸及其低级醇酯的脂肪酸组成与在2位具有油酰基的甘油三酯的1,3位的脂肪酸组成相同时,有不需再平衡脂肪酸的优点。直链饱和脂肪酸及其低级醇酯的碳原子数16、18、20、22的各脂肪酸的质量百分率值与在2位具有油酰基的甘油三酯的1位及3位的碳原子数16、18、20、22的各脂肪酸残基的质量百分率值的偏差优选在10%以内。进而,偏差更优选在5%以内,偏差最优选在3%以内。例如,1位及3位的碳原子数16的脂肪酸为50质量%、碳原子数18的脂肪酸为50质量%的棕榈分提油与棕榈酸乙酯、硬脂酸乙酯进行酯交换时,优选使用棕榈酸乙酯35~65质量%与硬脂酸乙酯65~35质量%的混合物。

[0032] 作为本发明中使用的脂肪酶,优选使用根霉(*Rhizopus*)属的德氏根霉(*Rhizopus delemar*)及米根霉(*Rhizopus oryzae*)。优选1,3-特异性脂肪酶。

[0033] 作为这些脂肪酶,可以列举Robin公司的商品:PICANTASER8000、或Amano Enzyme Inc.的商品:脂肪酶F-AP15等,作为最适合的脂肪酶,可以列举来自米根霉的、Amano Enzyme Inc.的商品:脂肪酶DF“Amano”15-K(也称为脂肪酶D)。其为粉末脂肪酶。此外,关于此脂肪酶DF“Amano”15-K,以前被标记为来自德氏根霉。

[0034] 作为在本发明中使用的脂肪酶,也可以是将含有脂肪酶培养基成分等的含脂肪酶水溶液进行干燥而获得的。在本发明中,作为粉末脂肪酶,优选使用球状、水分含量在10质量%以下的粉末脂肪酶。尤其优选90质量%以上的脂肪酶粉末的粒径在1~100 μm 。此外,优选将pH调整成6~7.5的将含脂肪酶水溶液喷雾干燥而制造的粉末脂肪酶。

[0035] 在本发明中,利用大豆粉末将上述脂肪酶造粒,而使用经粉末化的造粒粉末脂肪酶(也称为粉末脂肪酶)。

[0036] 在此,作为大豆粉末,优选使用脂肪含量在5质量%以上的大豆粉末。作为脂肪含量在5质量%以上的大豆粉末,脂肪含量优选在10质量%以上,进而优选在15质量%以上,另一方面优选在25质量%以下。尤其优选脂肪含量在18~23质量%的大豆粉末。

[0037] 在此,作为脂肪可以列举脂肪酸甘油三酯及其类似物。大豆的脂肪含量可以通过索氏提取法(Soxxhlet extraction method)等容易地进行测定。

[0038] 在本发明中,作为这样的大豆粉末,可以使用全脂大豆粉。此外,也可以使用豆浆作为大豆粉末的原料。大豆粉末可通过将大豆用常规方法粉碎而制造,其粒径优选为0.1~600 μm 左右。粒径可通过与粉末脂肪酶的粒径测定方法同样的方法来测定。

[0039] 大豆粉末相对于脂肪酶的使用量,以质量基准计优选为0.1~200倍的量,更优选为0.1~20倍的量,最优选为0.1~10倍的量。

[0040] 在本发明中使用的粉末脂肪酶,优选水分含量在10质量%以下,尤其优选1~8质

量%。

[0041] 本发明中使用的粉末脂肪酶粒径虽可为任意大小,但优选90质量%以上的粉末脂肪酶的粒径为1~100 μm ,平均粒径优选10~80 μm 。此外,粉末脂肪酶的形状优选球状。

[0042] 粉末脂肪酶的粒径可使用例如HORIBA公司的粒度分布测定装置(LA-500)来测定。

[0043] 本发明中使用的粉末脂肪酶,可将溶解、分散有脂肪酶及大豆粉末的水溶液经选自喷雾干燥、冷冻干燥、及溶剂沉淀干燥中的任意1种干燥方法进行干燥而制造。

[0044] 在此,溶解、分散有脂肪酶及大豆粉末的水溶液,可通过将脂肪酶粉末及大豆粉末溶解、分散在水中,或在溶解、分散有大豆粉末的水溶液中混合脂肪酶粉末,或在后述的含有脂肪酶的水溶液中混合大豆粉末来获得。

[0045] 在将溶解、分散有脂肪酶及大豆粉末的水溶液干燥的过程中,脂肪酶和/或大豆粉末的颗粒发生聚集,形成含有脂肪酶及大豆粉末的造粒物。该造粒物也可以含有脂肪酶的培养基成分。

[0046] 这样制得的粉末脂肪酶可直接用于酯交换。

[0047] 溶解、分散有脂肪酶及大豆粉末的水溶液中的水量,相对于脂肪酶及大豆粉末的总质量来调整水的质量。具体而言,相对于脂肪酶及大豆粉末的总质量,水质量优选为0.5~1,000倍,更优选为1.0~500倍,最优选为3.0~100倍。

[0048] 尤其,在通过喷雾干燥制造粉末脂肪酶时,根据装置的特性,相对于脂肪酶及大豆粉末的总质量,水的质量优选为2.0~1,000倍,更优选为2.0~500倍,最优选为3.0~100倍。

[0049] 此外,使用含有脂肪酶的水溶液作为原料的情况下,含有脂肪酶的水溶液中的脂肪酶含量不明时,可通过冷冻干燥以及减压干燥将含有脂肪酶的水溶液粉末化并求出脂肪酶含量,从而算出脂肪酶质量。

[0050] 在此,作为含有脂肪酶的水溶液,可以列举除去了菌体的脂肪酶培养液,精制培养液,将由这些得到的脂肪酶再次溶解、分散到水中而得到的溶液,将市售的粉末脂肪酶再度溶解、分散到水中而得到的溶液,市售的液状脂肪酶等。进而,更优选为进一步提高脂肪酶活性而除去了盐类等低分子成分的溶液,此外,更优选为提高粉末性状而除去了糖等低分子成分的溶液。

[0051] 作为脂肪酶培养液,可以列举例如含有大豆粉、蛋白胨、玉米浆(corn steep liquor)、 K_2HPO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等的水溶液。作为这些物质的浓度,大豆粉为0.1~20质量%,优选1.0~10质量%,蛋白胨为0.1~30质量%,优选0.5~10质量%,玉米浆为0.1~30质量%,优选0.5~10质量%, K_2HPO_4 为0.01~20质量%,优选0.1~5质量%。此外, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为0.01~20质量%,优选0.05~5质量%, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为0.01~20质量%,优选0.05~5质量%。可将培养条件控制为:培养温度为10~40 $^{\circ}\text{C}$,优选20~35 $^{\circ}\text{C}$,通气量为0.1~2.0VVM,优选0.1~1.5VVM,搅拌转数为100~800rpm,优选200~400rpm,pH为3.0~10.0,优选4.0~9.5。

[0052] 菌体的分离优选通过离心分离、膜过滤等来进行。此外,盐类或糖等低分子成分的去除,可以通过UF膜处理来进行。具体而言,进行UF膜处理,将含有脂肪酶的水溶液浓缩到1/2量的体积后,添加与浓缩液等量的磷酸缓冲液,将上述操作重复1~5次,从而能得到除去了低分子成分的含有脂肪酶的水溶液。

[0053] 优选的是,离心分离以 $200\sim 20,000\times g$ 、膜过滤用MF膜、通过压滤机等将压力控制在 $3.0\text{kg}/\text{m}^2$ 以下。胞内酶的情况下,优选用匀浆器、韦林氏搅切器(Waring blender)、超声破碎、弗氏压碎器(French press)、球磨机等将细胞破碎,并通过离心分离、膜过滤等除去细胞残片。匀浆器的搅拌转数是 $500\sim 30,000\text{rpm}$,优选 $1,000\sim 15,000\text{rpm}$,韦林氏搅切器的转数是 $500\sim 10,000\text{rpm}$,优选 $1,000\sim 5,000\text{rpm}$ 。搅拌时间是 $0.5\sim 10$ 分钟,优选 $1\sim 5$ 分钟。超声破碎在 $1\sim 50\text{kHz}$ 、优选在 $10\sim 20\text{kHz}$ 的条件下进行。球磨机优选使用直径 $0.1\sim 0.5\text{mm}$ 左右的玻璃制小球。

[0054] 在干燥工序前的中间工序中,也可以将含有脂肪酶的水溶液浓缩。浓缩方法并无特别限定,但可以列举蒸发器、闪蒸器(flash evaporator)、UF膜浓缩、MF膜浓缩、利用无机盐类的盐析、利用溶剂的沉淀法、利用离子交换纤维素等的吸附法、利用吸水性凝胶的吸水法等。优选UF膜浓缩、蒸发器。作为UF膜浓缩用组件,优选分级分子量 $3,000\sim 100,000$ 、优选 $6,000\sim 50,000$ 的平膜或中空纤维膜,材质优选聚丙烯腈系、聚砒系等。

[0055] 下面,说明作为对溶解、分散有脂肪酶及大豆粉末的水溶液进行干燥的方法的喷雾干燥、冷冻干燥或溶剂沉淀干燥。

[0056] 喷雾干燥可使用例如喷嘴逆流式、圆盘逆流式、喷嘴并流式、圆盘并流式等喷雾干燥机来进行。优选圆盘并流式,喷雾器转数优选控制在 $4,000\sim 20,000\text{rpm}$,加热优选控制为入口温度 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 、出口温度 $40\sim 100^\circ\text{C}$ 的方式进行喷雾干燥。尤其优选将含有脂肪酶与大豆粉末的水溶液温度调整在 $20\sim 40^\circ\text{C}$,接着在 $70^\circ\text{C}\sim 130^\circ\text{C}$ 的干燥环境中喷雾。此外优选在干燥前将水溶液的pH调整在 $7.5\sim 8.5$ 。

[0057] 冷冻干燥(冻结干燥)优选通过例如实验室规模的少量用冻结干燥机、搁架式冻结干燥(shelf freeze dryers)来进行。进而还可通过减压干燥来调制。

[0058] 溶剂沉淀干燥是将溶解、分散有脂肪酶及大豆粉末的水溶液缓慢添加到所使用的溶剂中后产生沉淀物,将所得的沉淀物使用离心分离机进行离心分离并回收沉淀物,然后减压干燥。为了防止粉末脂肪酶的变性、劣化,优选在室温以下的低温条件下进行一系列的操作。

[0059] 作为在溶剂沉淀中使用的溶剂,可以列举乙醇、丙酮、甲醇、异丙醇及己烷等水溶性溶剂或亲水性溶剂,也可以使用它们的混合溶剂。为了进一步提高粉末脂肪酶的活性,其中优选使用乙醇或丙酮。

[0060] 所使用的溶剂的量并无特别的限定,但相对于溶解、分散有脂肪酶及大豆粉末的水溶液的体积,优选使用 $1\sim 100$ 倍体积的溶剂,更优选使用 $2\sim 10$ 倍体积的溶剂。

[0061] 此外,溶剂沉淀后,可以在静置后通过过滤而获得沉淀物,也可以通过 $1,000\sim 3,000\times g$ 左右的轻度离心分离而获得。所得沉淀物的干燥可以通过例如减压干燥来进行。

[0062] 在本发明中,在制造粉末脂肪酶的过程中,还可以再添加脂肪酸酯和/或脂肪酸。具体而言,可使脂肪酸酯和/或脂肪酸与溶解、分散有脂肪酶及大豆粉末的水溶液接触后进行干燥,从而得到。

[0063] 通过进行这样的脂肪酸酯和/或脂肪酸的接触,可以进一步提高脂肪酶活性及稳定性。

[0064] 作为所使用的脂肪酸酯,可以列举一元醇或多元醇与脂肪酸的脂肪酸酯。多元醇的脂肪酸酯可为偏酯,也可为全酯。

[0065] 在此,作为一元醇可以列举烷基一元醇、植物甾醇(phytosterol)等甾醇类。构成烷基一元醇的烷基部分优选为碳原子数6~12的中链烷基或碳原子数13~22的长链烷基,可为饱和也可为不饱和,可为直链也可为支链。作为植物甾醇,优选例如谷甾醇(sitosterol)、豆甾醇(stigmasterol)、菜油甾醇(campesterol)、岩藻甾醇(fucosterol)、菠菜甾醇(spinasterol)、菜子甾醇(brassicasterol)等。此外,作为多元醇可以列举甘油、二甘油、或十甘油等甘油缩合物,丙二醇等二醇类,山梨糖醇等。

[0066] 所使用的脂肪酸酯的构成脂肪酸和所使用的脂肪酸虽无特别限制,但优选为来自油脂的脂肪酸。例如:己酸、辛酸、癸酸、十一烷酸等碳原子数6~12的中链脂肪酸,油酸、亚油酸、亚麻酸、蓖麻油酸(ricinoleic acid)、芥酸等碳原子数13~22的长链不饱和脂肪酸。

[0067] 此外还可以列举十四碳酸、十六碳酸、十八碳酸、二十碳酸、二十二碳酸等长链饱和脂肪酸。

[0068] 所使用的脂肪酸酯优选为选自油脂、以油脂来源的脂肪酸为构成成分的甘油二酯、甘油单酯中的1种或2种以上。此外,也可使用通过将脂肪酸酯的一部分水解而得到的、偏酯与脂肪酸的混合物。

[0069] 此外,在粉末脂肪酶中使用的脂肪酸酯及脂肪酸,优选选择与使用粉末脂肪酶进行酯交换或酯化中所使用的原料相同的种类。

[0070] 在此,作为脂肪酸酯使用的油脂并无特别限制,但在进行水解反应及酯化反应而制造粉末脂肪酶时,优选使用在反应温度下为液体的油脂。

[0071] 油脂可以列举例如菜籽油、葵花籽油、橄榄油、玉米油、椰子油、芝麻油、红花油、大豆油、它们的高油品种的油脂、棉籽油、米油、亚麻籽油、棕榈油、棕榈油的分提油、棕榈核油、山茶花油、可可脂、牛油树脂、牛油树脂的分提脂、娑罗双树脂、娑罗双树脂的分提油及印度铁树脂等植物性油脂,三油精(三油酸甘油酯)、三辛精(三辛酸甘油酯)、三乙精(三乙酸甘油酯)、三丁精(三丁酸甘油酯)等甘油三酯(合成油脂),鱼油、牛油、猪油等动物性油脂等油脂中的1种或2种以上的混合物。这些当中优选植物性油脂。

[0072] 在使用脂肪酸酯、或脂肪酸酯与脂肪酸作为原料时,可在溶解、分散有脂肪酶及大豆粉末的水溶液中,添加脂肪酸酯、或脂肪酸酯与脂肪酸,并使它们接触,通过搅拌器或三一搅拌机(three-one motor)等均匀搅拌,使之水解和/或乳化、分散后,通过选自喷雾干燥、冷冻干燥或溶剂沉淀干燥中的1种干燥方法进行干燥,从而能够制造粉末脂肪酶。

[0073] 在此,也可以通过伴随有酯化反应的脱水进行干燥。即,使之水解和/或乳化、分散后,一边持续脱水一边进行酯化反应,根据需要而过滤未反应物等油分,由此能够制造粉末脂肪酶。

[0074] 制造粉末脂肪酶中使用的脂肪酸酯和/或脂肪酸的添加量,相对于脂肪酶及大豆粉末的总质量,优选为0.1~500倍质量,更优选为0.2~100倍质量,最优选为0.3~50倍质量。

[0075] 但是,使用喷雾干燥制造粉末脂肪酶时,所使用的脂肪酸酯和/或脂肪酸的添加量,相对于脂肪酶及大豆粉末的总质量,优选为0.1~10倍质量,更优选为0.2~10倍质量,最优选为0.3~10倍质量。

[0076] 上述用量之所以优选的理由是,使用喷雾干燥时,如果脂肪酸酯和/或脂肪酸的添加量变多,则会发生水分的蒸发变得不完全、或者获得的粉末脂肪酶由于过多的脂肪酸酯

和/或脂肪酸而变得难以回收等问题。

[0077] 还可以通过喷雾干燥装置的改良或回收方式的变化,来提高所使用的脂肪酸酯和/或脂肪酸的添加量的上限值,但含有必要量以上的脂肪酸酯和/或脂肪酸时,则需要过滤等工序。

[0078] 采用溶剂沉淀制造含有脂肪酸酯和/或脂肪酸的粉末脂肪酶时,所使用的溶剂的量方面,优选使用将脂肪酸酯和/或脂肪酸以及溶解、分散有脂肪酶和大豆粉末的水溶液合计后的总质量值的1~100倍值的体积的溶剂,更优选使用2~10倍体积的溶剂。

[0079] 在进行溶剂沉淀前添加下文说明的助滤剂时,将添加助滤剂之后的质量作为总质量来使用溶剂。

[0080] 粉末脂肪酶的制造工序中还可以包含添加助滤剂的工序。

[0081] 作为可以使用的助滤剂,可以例举硅胶、硅藻土、纤维素、淀粉、糊精、活性炭、活性白土、高岭土、膨润土、滑石、沙子等。其中优选硅胶、硅藻土、纤维素。助滤剂的粒径可任意,但优选1~100 μm ,尤为优选5~50 μm 。

[0082] 可以在酯化反应前后或反应中使用的助滤剂,优选相对于脂肪酶和大豆粉末的总质量添加1~500质量%的量,更优选添加10~200质量%的量。这是因为,使用该范围的量时,过滤时的负担进一步变小,不需要大规模的过滤设备或高度离心分离等过滤前处理。

[0083] 而且,粉末脂肪酶中可含有助滤剂。在通过喷雾干燥或冷冻干燥进行干燥而获得粉末脂肪酶时,可以在干燥前或后添加助滤剂。

[0084] 在通过在溶剂沉淀后进行干燥的方法来进行干燥时,优选向通过干燥获得的粉末脂肪酶中添加助滤剂。

[0085] 所获得的粉末脂肪酶中含有的助滤剂的量,以脂肪酶和大豆粉末的总质量为基准,可以是1~500质量%,更优选为10~200质量%。

[0086] 在本发明中,向含有在2位具有油酰基的甘油三酯与碳原子数16~22的饱和脂肪酸和/或其低级醇酯的原料中,添加上述粉末脂肪酶,按照常规方法进行酯交换反应。此时,优选的是,每100质量份原料添加粉末脂肪酶0.01~10质量份(优选为0.01~2质量份,更优选0.1~1.5质量份),在温度30~100 $^{\circ}\text{C}$ (优选35~80 $^{\circ}\text{C}$,更优选40~60 $^{\circ}\text{C}$)下,进行0.1~50小时(优选0.5~30小时,更优选1~20小时)的酯交换反应。反应优选以间歇式进行。反应温度只要是作为反应基质的油脂融解且酶具有活性的温度,则可以为任何温度。最佳反应时间随酶添加量、反应温度等而变化。

[0087] 优选在酯交换反应后除去脂肪酸和/或其低级醇酯。除去的方法可以使用任意方法,但优选使用蒸馏法。

[0088] 酯交换反应后、或除去脂肪酸和/或其低级醇酯后,优选进行一般的分提工序。分提可以使用溶剂也可以不使用溶剂。在溶剂分提中所使用的溶剂,可以列举丙酮、己烷、乙醇、含水乙醇等,优选为丙酮、己烷。在此优选向酯交换反应物每100质量份中添加溶剂50~1000质量份来进行分提。

[0089] 如此虽可得硬质脂肪,但根据需要也可以进行脱溶剂、脂肪酸的去除、脂肪酸低级醇酯的去除、脱色、脱臭等常规的油脂精制。

[0090] 巧克力制品是由上述的硬质脂肪与可可脂混合而成的油脂成分及糖成分构成。优选在油脂成分中含有10质量%以上、优选20质量%以上、更优选30质量%以上的上述硬质

脂肪。糖使用巧克力中常用的糖即可,可为任何的糖。可以列举例如蔗糖、果糖、或其混合物。也可以使用山梨糖醇等糖醇。此外,还可含有一般巧克力制品中所含的任意成分。作为这些的例子,可以列举乳化剂(通常为卵磷脂)、香料、脱脂奶粉、全脂奶粉等。

[0091] 下面通过实施例详细说明本发明。

[0092] 实施例

[0093] 制造例1(调制粉末脂肪酶组合物1)

[0094] 在Amano Enzyme Inc.的商品:脂肪酶DF“Amano”15-K(也称为脂肪酶D)的酶溶液(150000U/ml)中,一面搅拌、一面加入预先进行高压蒸汽灭菌(121℃、15分钟)并冷却到室温程度的3倍量的脱臭全脂大豆粉末(脂肪含量为23质量%、商品名:Alphaplus HS-600、Nisshin Cosmo Foods,Ltd.制)10%水溶液,以0.5N的NaOH溶液调整pH到7.8后,进行喷雾干燥(东京理科器械公司,SD-1000型),制得粉末脂肪酶组合物1(90质量%以上为粒径1~100μm)。

[0095] 实施例1

[0096] 将牛油树脂低熔点部分(商品名:Lipex205、Aarhuskarlsham公司制)10g、与硬脂酸乙酯(商品名:Ethyl Stearate,(株)井上香料制造所制)10g混合,添加0.5质量%粉末脂肪酶组合物1,在60℃下搅拌反应4小时。通过过滤处理除去酶粉末,得到18.0g的反应物1。

[0097] 比较例1

[0098] 将牛油树脂低熔点部分(商品名:Lipex205、Aarhuskarlsham公司制)10g、与硬脂酸乙酯(商品名:Ethyl Stearate,(株)井上香料制造所制)10g混合,添加15.0质量%的Novozymes A/S公司制的Lipozyme RM-IM(来自米赫毛霉(Mucor Miehei)的固定化脂肪酶),在60℃下搅拌反应4小时。通过过滤处理除去固定化酶,得到18.0g的反应物2。

[0099] 通过GLC法分析反应物1及2的TAG组成,(以下相同)。此外,XOX/(XXO+OXX)使用结合了附有银的阳离子交换基的柱通过HPLC法进行分析。结果如表1所示。

[0100] 表1TAG组成

	牛油树脂低 熔点部分	反应物 2 (比较例 1)	反应物 1 (实施例 1)
TAG组成(%)			
PS ₂	t r	2.0	1.0
POS	4.4	6.4	6.5
PO ₂	6.9	1.4	1.4
S ₃	t r	3.3	2.3
[0101] S ₂ O	2.1	38.0	39.0
SO ₂	54.3(含 SLS)	20.3	19.3
S ₂ L		9.8	10.1
O ₃	9.8	2.1	2.0
SOL	9.3	7.2	7.1
其它	13.2	9.5	11.3
XOX/(XXO+OXX)	98/2	97/3	98/2

[0102] 注1)TAG组成表示全部甘油三酯中的各甘油三酯的组成。

[0103] XOX/(XXO+OXX)是具有2个饱和脂肪酸残基及1个油酰基的甘油三酯中在1位及3位具有饱和脂肪酸残基的甘油三酯与在2位具有饱和脂肪酸残基的甘油三酯的比值。

[0104] P:棕榈酸残基,S:硬脂酸残基,O:油酸残基,L:亚油酸残基,tr:微量(trace)

[0105] 由该结果可知,根据本发明,XOX/(XXO+OXX)在牛油树脂低熔点部分以上,此外,与一般性的固定化酶LipozymeRM-IM(比较例1)相比,粉末脂肪酶组合物1的反应选择性与反应效率得到提高。

[0106] 实施例2

[0107] 将高油酸葵花籽油(商品名:Olein rich,昭和产业(株)制)8g、与硬脂酸乙酯(商品名:Ethyl Stearate,(株)井上香料制造所制)12g混合,添加0.5质量%粉末脂肪酶组合物1,在40℃搅拌反应7小时。通过过滤处理除去酶粉末,得到19g的反应物3。

[0108] 比较例2

[0109] 将高油酸葵花籽油(商品名:Olein rich,昭和产业(株)制)8g、与硬脂酸乙酯(商品名:Ethyl Stearate,(株)井上香料制造所制)12g混合,添加15.0质量%的Novozymes A/S公司制的Lipozyme RM-IM(来自米赫毛霉(Mucor Miehei)的固定化脂肪酶),在40℃搅拌反应7小时。通过过滤处理除去酶粉末,得到19g的反应物4。

[0110] 表2TAG组成结果

TAG组成(%)	反应物 3	反应物 4
	(实施例 2)	(比较例 2)
PS ₂	t r	0.2
POS	4.3	4.3
PO ₂	1.6	1.5
S ₃	t r	2.2
	46.4	43.0
S ₂ O	37.3	36.5
SO ₂ +S ₂ L	6.0	6.1
O ₃	3.4	3.4
SOL	1.0	2.8
其它	99/1	97/3
XOX/(XXO+OXX)		

[0112] 注1)TAG组成表示全部甘油三酯中的各甘油三酯的组成。

[0113] XOX/(XXO+OXX)是具有2个饱和脂肪酸残基及1个油酰基的甘油三酯中在1位及3位具有饱和脂肪酸残基的甘油三酯与在2位具有饱和脂肪酸残基的甘油三酯的比值。

[0114] P:棕榈酸残基,S:硬脂酸残基,O:油酸残基,L:亚油酸残基,tr:微量(trace)

[0115] 由该结果可知,根据本发明由反应物的XOX/(XXO+OXX)及使用酶量与反应时间来看,反应的选择性与反应效率得到提高。

[0116] 实施例3

[0117] 将高油酸葵花籽油(商品名:Olein rich,昭和产业(株)制)1200g、与硬脂酸乙酯(商品名:Ethyl Stearate,(株)井上香料制造所制)1800g混合,添加0.5质量%粉末脂肪酶组合物1,在40℃搅拌反应7小时。通过过滤处理除去酶粉末,得到2978g的反应物5。将2978g所得反应物5进行薄膜蒸馏,在蒸馏温度140℃下由反应物得到馏分5(1700g)与1270g的蒸馏残渣5。进行蒸馏残渣5的干式分提,得到固态部分5(600g)与液态部分5(600g),此外,馏分5(1700g)通过常规方法进行完全氢化处理,得到1600g的加氢物5。

[0118] “第1次循环”

[0119] 将高油酸葵花籽油(商品名:Olein rich,昭和产业(株)制)600g、上述中得到的液态部分5(600g)和加氢物5(1200g)混合,添加0.5质量%粉末脂肪酶组合物1,在40℃搅拌反

应7小时。通过过滤处理除去酶粉末,得到2376g的反应物6。将所得反应物6(2376g)进行薄膜蒸馏,在蒸馏温度140℃下由反应物得到馏分6(1150g)与蒸馏残渣6(1150g)。进行蒸馏残渣6的干式分提,得到固态部分6(570g)与液态部分6(570g),此外,馏分6(1150g)通过常规方法进行完全氢化处理,得到1100g的加氢物6。

[0120] “第2次循环”

[0121] 将高油酸葵花籽油(商品名:Olein rich,昭和产业(株)制)550g、上述中获得的液态部分6(550g)和加氢物6(1100g)混合,添加0.5质量%粉末脂肪酶组合1,在40℃搅拌反应7小时。通过过滤处理除去酶粉末,得到2178g的反应物7。将所得反应物7(2178g)进行薄膜蒸馏,在蒸馏温度140℃下由反应物得到馏分7(1080g)与蒸馏残渣7(1080g)。进行蒸馏残渣7的干式分提,得到固态部分7(535g)与液态部分7(535g),此外,馏分7(1080g)通过常规方法进行完全氢化处理,得到1000g的加氢物7。

[0122] 表3TAG组成结果

TAG 组成(%)	反应物 5	反应物 6	反应物 7	蒸馏残渣 5	蒸馏残渣 6	蒸馏残渣 7
	t r	t r	t r	t r	t r	t r
PS ₂						
POS	4.3	3.9	3.7	4.3	3.9	3.8
PO ₂	1.6	1.7	1.7	1.6	2.0	1.7
S ₃	t r	t r	t r	t r	t r	t r
[0123] S ₂ O	46.4	42.8	43.3	46.4	41.6	43.1
SO ₂ +S ₂ L	37.3	38.3	37.8	37.3	38.0	38.1
O ₃	6.0	7.3	6.9	6.0	7.7	6.9
SOL	3.4	4.6	4.7	3.4	4.6	4.7
其它	1.0	1.4	1.9	1.0	2.2	1.7
XOX/(XXO+OXX)	99/1	99/1	99/1	99/1	99/1	99/1

[0124] 注1)TAG组成表示全部甘油三酯中的各甘油三酯的组成。

[0125] XOX/(XXO+OXX)是具有2个饱和脂肪酸残基及1个油酰基的甘油三酯中在1位及3位具有饱和脂肪酸残基的甘油三酯与在2位具有饱和脂肪酸残基的甘油三酯的比值。

[0126] P:棕榈酸残基,S:硬脂酸残基,O:油酸残基,L:亚油酸残基,tr:微量(trace)

[0127] 实施例4

[0128] 将高油酸葵花籽油(商品名:Olein rich,昭和产业(株)制)1200g和硬脂酸乙酯(商品名:Ethyl Stearate,(株)井上香料制造所制)1800g混合,添加0.5质量%粉末脂肪酶组合1,在40℃搅拌反应7小时。通过过滤处理除去酶粉末,得到反应物8(2987g)。将所得反应物8(2900g)进行薄膜蒸馏,在蒸馏温度140℃下从反应物中除去脂肪酸乙酯,得到蒸馏残渣8(1100g)。在所得蒸馏残渣8(1000g)中加入己烷2000g溶解后,冷却到-10℃得到固态部分,对其进行过滤后,通过常规方法除去己烷并进行精制,得到硬质脂肪1(450g)。

[0129] 表4TAG组成

实施例 4 硬质脂肪 1	
PS ₂	t r
POS	5.6
PO ₂	t r
S ₃	t r
[0130] S ₂ O	82.6
SO ₂	8.6
S ₂ L	3.2
O ₃	t r
SOL	t r
其它	
XOX/(XXO+OXX)	99/1

[0131] 注1)TAG组成表示全部甘油三酯中的各甘油三酯的组成。

[0132] XOX/(XXO+OXX)是具有2个饱和脂肪酸残基及1个油酰基的甘油三酯中在1位及3位具有饱和脂肪酸残基的甘油三酯与在2位具有饱和脂肪酸残基的甘油三酯的比值。

[0133] P:棕榈酸残基,S:硬脂酸残基,O:油酸残基,L:亚油酸残基,tr:微量(trace)

[0134] 实施例5

[0135] 在PL 65(ISF公司制)1200g中混合硬脂酸乙酯(商品名:Ethyl Stearate,(株)井上香料制造所制)1400g和棕榈酸乙酯(商品名:Ethyl Palmitate,(株)井上香料制造所制)1400g,调制成原料9。在调制的原料9中,添加0.3质量%粉末脂肪酶组合1,在40℃下搅拌反应16小时,通过过滤处理除去酶粉末,得到3999g反应物9。将所得反应物9(3993g)经薄膜蒸馏,在蒸馏温度140℃下蒸馏除去脂肪酸乙酯,得到1316g的蒸馏残渣9及2656g的馏分9。

[0136] 使用5倍量(wt/wt)的丙酮,通过溶剂分提法在冷却温度20℃下从所得蒸馏残渣9中除去高熔点部分,在冷却温度10℃下除去低熔点部分,然后通过常规方法进行精制(脱色、脱臭),得到硬质脂肪2(HB2)391g。

[0137] 将原料PL 65与反应物9、蒸馏残渣9、硬质脂肪2的TAG组成示于表5,PL 65的脂肪酸组成(全部、2位、1,3位)示于表6,原料9、反应物9及馏分9中所含脂肪酸乙酯的组成示于表7。脂肪酸的组成通过GLC法进行分析。此外,2位脂肪酸组成利用基于1,3位特异性酶的水解反应的GLC法进行了分析。1,3位脂肪酸组成由全部及2位脂肪酸组成的结果来计算求得。

[0138] 在酶反应的前后,碳原子数16(C16)与碳原子数18(C18)的脂肪酸乙酯的比率几乎看不到变化。在使用了脂肪酸乙酯的反应中,因脂肪酸乙酯非常昂贵,故期望可以反复使用。为此,在反应的前后期望C16与C18的比率没有变化。观察原料PL 65的1,3位脂肪酸组成时,几乎含有等量的C16与C18,期望该组成与反应时加入的原料的脂肪酸乙酯的组成相等。此外,油酸(18:1)及其低级醇酯通过加氢反应而能简便地变成硬脂酸(18:0)及其低级醇酯。

[0139] 表5TAG组成分析结果

	TAG 组成(%)	原料 9	反应物 9	蒸馏残渣 9	硬质脂肪 2
[0140]	P3		3.4	3.4	1.4
	P2S		4.9	4.9	0.6
	P2O	18.3	20.1	20.1	22.4
	P2L	11.7	7.4	7.4	2.5
	PS ₂		2.2	2.2	
	POS	2.8	25.3	25.0	44.6
	PO ₂	36.2	5.9	5.9	1.6
	PSL		9.4	9.3	4.9
	POL	13.9	3.3	3.3	0.7
	S ₃		0.3	0.3	
	S ₂ O	0.3	7.7	7.8	17.3
	SO ₂	3.0	3.6	3.7	1.0
	S ₂ L	0.1	2.7	2.7	2.3
	O ₃	4.3	0.3	0.3	0.4
	其它	9.4	3.5	3.7	0.3

[0141] 注1)TAG组成表示全部甘油三酯中的各甘油三酯的组成。

[0142] P:棕榈酸残基,S:硬脂酸残基,O:油酸残基,L:亚油酸残基,tr:微量(trace)

[0143] 表6PL65的脂肪酸组成分析结果

	全部脂肪酸组成	2 位脂肪酸组成	1, 3 位脂肪酸组成
[0144]	12:0	0.4	0.3
	14:0	1.1	1.3
	15:0	0.1	0.1
	16:0	34.5	48.1
	16:1	0.3	0.3
	17:0	0.1	0.1
	18:0	3.7	5.3
	18:1	46.2	37.2
	18:2	12.7	5.9
	18:3	0.2	0.1
	20:0	0.3	0.4
	20:1	0.2	0.3
	22:0	0.1	0.1
	24:0	0.1	0.1
	其它	0.3	0.4
	C16	34.8	48.4
	C18	62.9	48.5

[0145] 表7原料9、反应物9及馏分9的脂肪酸乙酯组成分析结果

	原料 9	反应物 9	馏分 9
[0146]	16 : 0	50.1	49.4
	18 : 0	49.9	40.3
	18 : 1	10.3	10.3
	C 16	50.1	49.4
	C 18	49.9	50.6

[0147] 实施例6

[0148] 称取2600g实施例5所得的馏分9,在其中添加7.8g的镍催化剂(商品名:S0-850、堺化学工业株式会社制),一面在压力容器内吹入氢气,一面在180℃、3kg/cm²下反应3小时,

通过过滤除去催化剂,得到加氢脂肪酸乙酯(加氢物9)2525g。将其组成示于表8。

[0149] 表8加氢脂肪酸乙酯(加氢物9)的脂肪酸乙酯组成分析结果

	加氢前	加氢后
[0150] 16 : 0	49.4	49.5
18 : 0	40.3	50.5
18 : 1	10.3	-
C 16	49.4	49.5
C 18	50.6	50.5

[0151] 实施例7

[0152] 在PL 65(ISF公司制)900g中添加2100g实施例6中获得的加氢脂肪酸乙酯9并混合,从而调制成原料10。在调制的原料10中添加0.3质量%粉末脂肪酶组合1,在40℃下搅拌反应16小时。通过过滤处理除去酶粉末,得到2968g反应物10。

[0153] 将原料PL65与反应物10的TAG组成示于表9,原料油(PL65)与反应油(反应物10)中所含的脂肪酸乙酯的组成示于表10。

[0154] 即使使用加氢脂肪酸乙酯9进行反应,也可与使用棕榈酸及硬脂酸时同样地进行反应。此外,在反应的前后,碳原子数16(C16)与碳原子数18(C18)的脂肪酸乙酯的比率几乎看不到变化。由以上的结果可知,通过进行蒸馏与加氢可反复利用脂肪酸乙酯。

[0155] 表9TAG组成分析结果

	TAG 组成(%)	P L 6 5	反应物 10
	P3		3.1
	P2S		4.0
	P2O	18.3	21.8
	P2L	11.7	7.7
	PS ₂		1.5
	POS	2.8	26.0
[0156]	PO ₂	36.2	5.8
	PSL		10.8
	POL	13.9	3.3
	S ₃		0.2
	S ₂ O	0.3	7.2
	SO ₂	3.0	3.3
	S ₂ L	0.1	2.9
	O ₃	4.3	1.5
	其它	9.4	0.9

[0157] 注1)TAG组成表示全部甘油三酯中的各甘油三酯的组成。

[0158] P:棕榈酸残基,S:硬脂酸残基,O:油酸残基,L:亚油酸残基,tr:微量(trace)

[0159] 表10原料油(原料10)、反应油(反应物10)的脂肪酸乙酯的组成分析结果

	原料 10	反应物 10
[0160]	16 : 0	49.5
	18 : 0	50.5
	18 : 1	—
	C 16	49.5
	C 18	50.5

[0161] 实施例8

[0162] 使用上述硬质脂肪(实施例4的硬质脂肪1),按照表11的配方进行巧克力的试作与评估。制造时的粘度或脱模等没有特别的问题。所得的巧克力在20℃保存1周后,进行脆(snap)性、光泽,口溶性的评估。其结果,使用硬质脂肪1的巧克力1的口溶性良好且脆性佳,与不使用代用脂的对照巧克力1有相同的品质。

[0163] 表11巧克力的配方(质量%)

[0164]

	对照巧克力1	巧克力1
砂糖	43.45	43.45
可可块	40.0	40.0
*(可可脂份数)	(22.0)	(22.0)
可可脂	16.0	1.0
棕榈油中等融点组分	—	7.5
实施例4的硬质脂肪1	—	7.5
卵磷脂	0.5	0.5
香料	0.05	0.05

[0165] (巧克力的评估结果)

[0166] 对通过上述方法制造的巧克力进行模具剥离性、脆(snap)性、光泽、口溶性的评价。评价结果示于表12。

[0167] 表12巧克力片的评价结果

[0168]

	对照巧克力1	巧克力1
脆性	○	○
口溶性	○	○
剥离性	◎	◎
光泽	◎	◎

[0169] 由10位品评员通过官能试验进行评估,判定基准如下所述。

[0170] 判定基准

[0171] 脆性

[0172] ◎:具有极良好的脆性

[0173] ○:具有良好的脆性

[0174] △:脆性差

[0175] 口溶性

[0176] ◎:具有极良好的口溶性

[0177] ○:具有良好的口溶性

[0178] △:口溶性差

[0179] 光泽

[0180] ◎:极为良好

[0181] ○:良好,但一部分看起来模糊

[0182] △:无光泽

[0183] 剥离性

[0184] ◎:冷却后15分钟可剥离

[0185] ○:冷却后20分钟可剥离

[0186] △:无法剥离

[0187] 实施例9

[0188] 将高油酸红花油(日清奥利友集团株式会社制)1600g与硬脂酸乙酯(商品名: Ethyl Stearate, (株)井上香料制造所制)2400g混合,添加0.3质量%粉末脂肪酶组合物1, 在40℃搅拌反应20小时。通过过滤处理除去酶粉末,得到3920g反应物11。将所得反应物11 (3900g)经薄膜蒸馏,在蒸馏温度140℃下由反应物11中除去脂肪酸乙酯,得到1555g脂肪酸乙酯含量为3.7质量%的蒸馏残渣11(表13)。

[0189] 表13组成分析结果

[0190]

TAG组成 (%)注1)	反应物11
P ₂ L	0.3
PS ₂	0.3
POS	1.2
PLS	5.8
PLO	0.7
PL ₂	1.6
S ₃	0.7
S ₂ O	7.8
S ₂ L	39.9
SLO	10.5
SL ₂	24.8
OL ₂	2.3
L ₃	3.9
其他	0.2

[0191] 注1)TAG组成表示全部甘油三酯中的各甘油三酯的组成。

[0192] XOX/(XXO+OXX)是具有2个饱和脂肪酸残基及1个油酰基的甘油三酯中在1位及3位具有饱和脂肪酸残基的甘油三酯与在2位具有饱和脂肪酸残基的甘油三酯的比值。

[0193] P:棕榈酸残基,S:硬脂酸残基,O:油酸残基,L:亚油酸残基,tr:微量(trace)。