

チョコレートのおいしい物理学

上野 聡 (広島大学大学院生物圏科学研究科 sueno@hiroshima-u.ac.jp)

本同 宏成 (広島大学大学院生物圏科学研究科 hondoh@hiroshima-u.ac.jp)

山田 悟史 (高エネルギー加速器研究機構 norifumi.yamada@kek.or.jp)

1. はじめに

チョコレートは一般に固体脂食品であり、ココアバター(カカオ脂)と呼ばれる油脂に、直径20 μm 以下の砂糖・カカオマス・乳粉末などがココアバター中に分散した固体コロイドである。端的に言えば、チョコレートは、ココアバターが低温で結晶化したいわゆる「食べる結晶」である。室温では光沢感のある固体、素手で触っていると融け、また口に入れるとジワーッととろけてくる。そして、気温30 $^{\circ}\text{C}$ 以上の室温に数時間放置されたり、室温30 $^{\circ}\text{C}$ を超えない環境でも長期間放置されたままにしておくと、表面が白く変色する「ブルーム現象」が生じる(図1)。さらに、市販のチョコレートを購入後、自ら加工し直そうと自宅で一度融かし、もう一度固めようとするとき失敗する。たとえ形はうまくできたとしてもやはり図1のように変色し、おいしさは損なわれてしまう。なぜだろうか? おいしさを保ったままチョコレートを作るには、チョコレートの持つ物性とおいしさの関係を知り、そのうえで独特の作り方(結晶化法)をしなければならない。本稿では、まずチョコレートの物性を支配する油脂分子および油脂の結晶多形について紹介し、次にチョコレートの物性とおいしさの関係、そしておいしいチョコレートの作り方(結晶化法)について紹介する。



図1 チョコレートのブルーム現象。

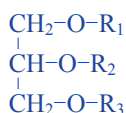


図2 トリアシルグリセロール (TAG) の構造式。R₁, R₂, R₃: 脂肪酸鎖。

2. 油脂とは?

油脂は、脂質の一種であり、食品中の主要な構成成分の一つである。油脂分子はトリアシルグリセロール (triacylglycerol) と呼ばれ、グリセリン1分子に脂肪酸3分子がエステル結合したものである(図2)。以下、トリアシルグリセロールのことを英語表記のアルファベット3文字を取ってTAGと略記する。ナタネ油・大豆油・パーム油などの天然油脂は、さまざまなTAGの混合系である。TAGには、脂肪酸鎖の種類によりさまざまな分子が存在するが、それぞれのTAGは、正式名称が長いので、一般には省略形が用いられる。その省略形とは、分子を構成する三本の脂肪酸鎖の呼び名のアルファベットの頭文字を並べて表示したり呼んだりする。たとえば脂肪酸鎖がパルミチン酸鎖 (palmitic)、オレイン酸鎖 (oleic)、ステアリン酸鎖 (stearic) のTAGであれば、POSとなる。

3. 油脂結晶の基礎

3.1 結晶多形と多形転移

一般にTAGの構造物性の特徴として複雑な結晶多形が知られている。ここで多形とは、同一の原子・分子が複数の結晶状態(構造)で存在することを指す。たとえば、黒鉛(グラファイト)とダイヤモンドは似ても似つかないが、どちらも炭素原子の結晶で、互いに結晶構造が異なる多形である。TAG分子における多形の代表例としてSOS (1,3-distearoyl-2-oleoyl-*sn*-glycerol) における多形を紹介する。SOSには、 α , γ , β' , β_2 および β_1 の5種類の多形が存在し、それぞれの鎖長構造モデル、融点および融解熱は図3の通りである。ここで鎖長構造とは周期構造(ラメラ構造)を形成するのに要する脂肪酸鎖 (leaflet, モデル図の右側の赤字部分) の数を指し、 α 型は脂肪酸鎖2本分の長さなの

SOSの多形	α	γ	β'	β_2	β_1
SOSにおける各多形の鎖長構造のモデル					
融点 ($^{\circ}\text{C}$)	23.5	35.4	36.5	41.0	43.0
融解熱 (kJ/mol)	47.7	98.5	104.8	143.0	151.0

図3 SOSにおける結晶多形・鎖長構造・融点・融解熱。

で2鎖長構造、残りの γ , β' , β_2 , β_1 型は脂肪酸鎖3本分の長さ相当なので3鎖長構造と呼ばれている。各多形は, α , γ , β' , β_2 , β_1 の順に安定性が増し, 非可逆的に相転移を行う。すなわち, 多形転移はギブスの自由エネルギーの高い不安定多形(α 型)から準安定多形(γ , β' , β_2 型)を経て最安定多形(β_1 型)へと時間経過とともに一方的に変化する。そしてひとたび最安定多形 β_1 型が現れると α , γ , β' , β_2 型は, 出現する機会を失う。このようにTAGの場合, それぞれの多形は非可逆的に多形転移を行う。実際に融点を測定すると, α , γ , β' , β_2 , β_1 型の順に融点が高く, かつ融解熱(転移エンタルピー)が大きくなっている(図3)。

ところで, TAGの結晶構造は単結晶X線精密構造解析あるいは, リートベルト解析にて, 10種類余りのTAGについて解明されているのみである。これにはTAGの単結晶作製が困難なことに加えて単結晶化させる際に用いられるTAGの高純度試料の入手が困難なことに起因している。

3.2 多形の同定法—副格子構造と鎖長構造の決定

単結晶精密構造解析に拠らずとも, 比較的簡便にTAGの構造情報, とりわけ多形の同定を行うことが可能である。多形の同定法には, 熱測定・顕微鏡観察・電子顕微鏡観察・赤外分光法など試料の状態や条件によりさまざまな方法が応用されているが, 最も有効で簡便かつ確実な方法がX線回折法である。X線回折法における多形の同定に用いられる指標として, 鎖長構造と副格子構造がある。²⁾ 副格子構造とは, 多数の脂肪酸鎖が集まってできた規則的な配列様式(パッキング)を指し, 多形を同定する最も決定的な指標である。鎖長構造は図3に関連して3.1節に記した通り, 周期構造(ラメラ構造)を形成するのに要する脂肪酸鎖の数を指し, 副格子構造が得られていない場合に, 多形を推定するのに役立つ。図4に代表的な結晶多形である, α , β' , β 型の副格子構造モデルを示す³⁾(鎖長構造のモデルは, 図3に描いた通りである)。これらの副格子構造と鎖長構造は, X線回折法により測定することが可能である。X線回折法では, 現れた回折ピークの位置が, 小角側(低角側, 散乱ベクトル $q \sim 1.2 \sim 1.6 \text{ nm}^{-1}$)の場合が鎖長構造

に, 広角側(高角側, 散乱ベクトル $q \sim 13.5 \sim 17.0 \text{ nm}^{-1}$)の場合が副格子構造に対応する。⁴⁾ 図4に示されているX線回折プロファイルは, α , β' , β 型の各副格子構造の典型的な回折プロファイルを示している。図4の回折プロファイルは, 同じ図4の副格子構造に示されるように, 各多形の脂肪酸鎖の取る周期性を反映した回折プロファイルとなっており, これにより多形の同定が可能である。

4. チョコレートのおいしさと結晶化・融解特性

4.1 おいしさとココアバターへの融解特性

チョコレートは, 油相であるココアバターに砂糖, カカオ固形分, 粉乳などが分散した結晶性油脂食品である。口中でゆっくりと融ける融解性・口に入れるととろりと溶ける口溶け感・つるつるとした表面の光沢感・パチンと割れるスナップ性などのチョコレート特有の物性は, すべてココアバターの結晶多形に依存する。そもそもおいしさとは, 風味(味・香り)だけで決まるのではなく, 硬さやとろけ具合などの食感(テクスチャー)にも大きく影響される。たとえば, ポテトチップスではパリパリとした食感だとおいしいと感じるが, フニャフニャとした食感では, たとえ風味(味・香り)に変化がなくてもあまりおいしさを感じない。

チョコレートのおいしさを示すグラフに融解特性の曲線がある。これは試料の温度変化を伴う核磁気共鳴(NMR)測定により簡便に測定が可能であり, 多くの油脂や食品メーカーおよび大学等の研究機関で用いられている手法である。図5に, ココアバターとバターの融解特性を示す。この図によれば, バターはもともと固体脂の割合が低く, 5°Cにおいても40%程度しか結晶固体脂が存在しない。温度上昇につれて, だらだらと直線的に結晶固体脂の割合が減少し(すなわち融けて), 約35°Cにて完全に融解する。一方, ココアバターでは, 25°Cを超えるまで, 結晶固体脂の割合が80%以上を維持し, 25°Cを超えると徐々に融けはじめ, 30°Cを超えるあたりで一気に融解が進み, 35°Cに達する前に完全に融解してしまう。このココアバター独特の融解特性がチョコレートのおいしさと密接に関

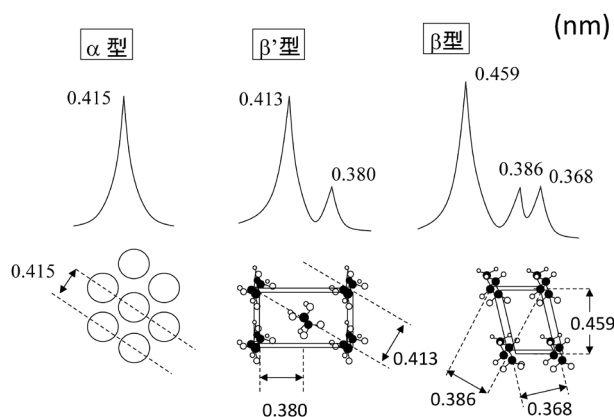


図4 代表的な油脂結晶多形の副格子構造および各副格子のX線回折プロファイル(数値は, 代表的な油脂トリパルミチンの値を示している)。

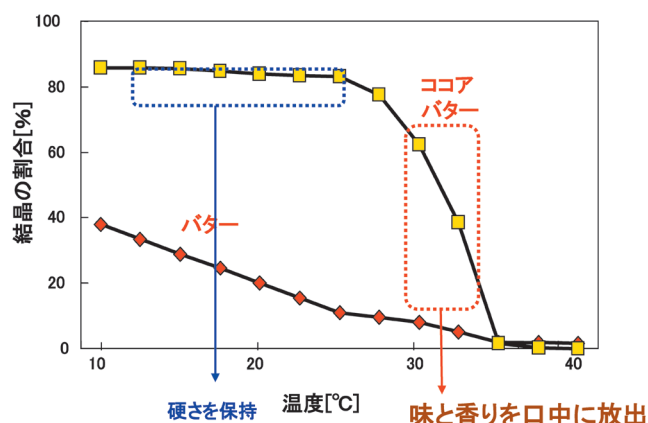


図5 固体脂含量曲線。

係している。ココアバターが25℃以下の低温では硬さを保ち、パリッと割れるスナップ性を示し、30℃あたりで一気に融解が進むことから口に入れると一気に融解が進み、速やかな融解、すなわちとろっとしたとろけ感を与える。さらに融解が進むことにより、固体脂に閉じ込められていた、味成分や香り成分が一気に解放され舌や鼻に発散することにより、チョコレート独特の味や香りを感じるようになる。

4.2 ココアバターの結晶多形とテンパリング

チョコレートの場合、上記のスナップ性や光沢感・口溶け感などのテクスチャーは、チョコレートの結晶多形に左右される。したがって、チョコレートのおいしさは、ココアバターの結晶多形で決まると言っても過言ではない。

ココアバターには、表1に示すように、I型からVI型まで6種類の結晶多形が存在し、我々の食べるチョコレートでは、ココアバターの結晶多形はV型である。それは、V型の密度・融点が製品として最適だからである。4.1節で示されていた、ココアバターの融解特性(図5)も、正確にはココアバターのV型結晶多形の融解特性であった。したがってチョコレートの製造工程ではV型多形のみを結晶化するように制御される。¹⁾

4.3 テンパリング：ココアバターV型結晶多形の選択的結晶化

ところで、チョコレート工場で短時間のうちに結晶多形を完全にV型に揃えて結晶化させることは容易ではない。チョコレートは、カカオ豆を発酵後、乾燥させ、焙炒したカカオ豆からココアバター(液状)とカカオマス(微粉末)に分離し、それらを砂糖・粉乳などと練り混ぜた後に、攪拌しながら温度変化を行って最後は冷却して固化させる。⁵⁾ この際の温度変化を駆使することによりチョコレート中のココアバターをV型多形に結晶化させる。この特

表1 ココアバターの結晶多形と融点・安定性。

多形	I	II	III	IV	V	VI
融点(℃)	17	23	25	28	33	36
安定性	不安定	不安定	不安定	不安定	準安定	最安定

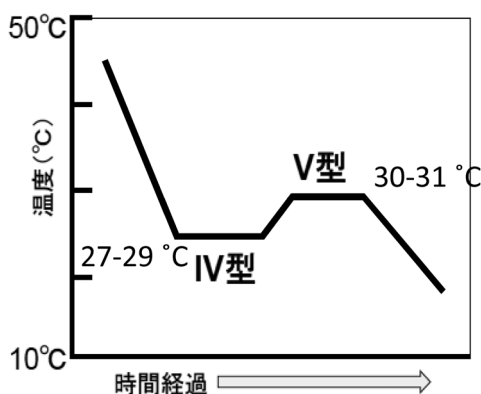


図6 チョコレート作製時の調温操作(テンパリング)。

別な温度変化を「テンパリング」(調温操作)と呼ぶ。^{1,6)} それは、50℃前後から一旦27~28℃に冷却し、引き続き30~31℃に加熱後に20℃以下に冷却するという温度変化過程である(図6)。最初の27~28℃に冷却・放置では、I~III型多形は、融点以上なので結晶化するチャンスはない。したがって、IV~VI型多形に結晶化の機会があるが、この状況では、IV~VI型多形の中で最も密度の小さいIV型多形のみ結晶化する(V, VI型は結晶化速度が小さいので現れない)。IV型多形の結晶化が始まった後(結晶化が始まったといっても外見は融液のままなので、結晶化量は少量であると考えられる)、30~31℃への加熱により、結晶化を始めたIV型多形は融解する。この融液からの結晶化がより安定な多形の結晶化(今の場合、V型およびVI型の結晶化)にとって重要である。なぜなら、一般にTAGの場合、この融液からの結晶化の方が(この結晶化を、融液を経た多形転移なので、「融液媒介転移」と呼ぶ)、高温に融けた等方性液体からの単純な冷却固化(「単純冷却転移」と呼ぶことにする)よりも結晶化速度が大きい。融液媒介転移の方が安定多形出現がなぜ早いのかについては、最安定多形でない中間多形の融液中に構造が存在し、その構造が前駆体になっているとする説が発表されており、多数の検証報告がなされているが、賛否両論があり、未だに解明されていない。横道にそれだが、話を元に戻して、30~31℃へ加熱し、IV型多形の融液が生じると、上記の通り、より安定な多形が比較的短時間で結晶化するチャンスが生じ、今度は融点以下であるV, VI型多形に結晶化の機会が訪れるが、この場合、V型多形が先に結晶化を始める(VI型多形は最密パッキングなので、結晶化速度は極めて小さい)。このようにして、30~31℃では、融液中にV型多形の種結晶が生じる。その後の冷却によりV型の種結晶から全体にV型多形の結晶化が生じる。このようにしてチョコレートを製造すると考えられているが、上記のテンパリング過程における結晶化過程を実証するためには、種結晶の結晶化から調べなければならないため技術的に困難であり、研究報告は行われていない。ところで、テンパリングのみではV型多形の結晶化は遅い。これまでの研究により、温度を均一にするために行われていた攪拌操作(せん断応力の印加)によりV型結晶化が促進することが明らかにされ、⁷⁾ テンパリングのみならず、攪拌操作(せん断応力の印加)の重要性も再認識されるようになった。さらに、砂糖やカカオマスなどチョコレートに添加されている固体粒子も結晶化速度に影響をおよぼすことも指摘されている。⁸⁾

最近、テンパリングを行わずに(ノーテンパリングで)V型多形の結晶化を発現させる方法の研究も進んでいる。これまでに、V型の結晶構造に似た結晶を種として用いる種結晶添加法、結晶化過程でせん断応力や高出力(100 W程度)の超音波を印加する方法、超伝導磁石を用いる強力な磁場で結晶化させる方法などが見出されているが、種

結晶添加法を除き、未だ実験室レベルの研究段階である。

5. おわりに

以上、チョコレートとそのモデル系の結晶化・多形転移に関する物性研究の現状を紹介した。チョコレートのおいしさとは、その味・香りという風味のみならず硬さや口溶けなどのテクスチャーに拠ることが多く、テクスチャーの研究には、多形の結晶化や融解・結晶成長など物性研究が欠かせない。これはマーガリンなどの固体脂食品、キャンデー・綿飴・金平糖などの糖を主体とした食品にもあてはまる。今後、チョコレートの物性研究が契機となり、これに伴い食品の物性研究もますます盛んになることを期待している。

参考文献

- 1) S. T. Beckett 著, 古谷野哲夫訳:『チョコレートの科学—その機能性と製造技術のすべて』(光琳, 2007) p. 120.
- 2) 佐藤清隆, 上野 聡:『脂質の機能性と構造・物性—分子からマスカラ・チョコレートまで—』(丸善, 2011) p. 16.
- 3) 文献2, p. 110.
- 4) 上野 聡, 他:放射光 **11** (1998) 208.
- 5) 大澤俊彦, 木村修一, 古谷野哲夫, 佐藤清隆:『チョコレートの科学』(朝倉書店, 2015) p. 50.
- 6) 文献2, p. 142.
- 7) たくさん研究論文があるが、たとえば以下の総説を参考にすると良い, L. Bayes-Garcia, *et al.*: Current Opinion in Food Science 4 (2015) 32.
- 8) 森行和哉, 他:日本食品科学工学会第59回大会講演要旨集(2012) p. 197; 森行和哉, 他:日本食品科学工学会第60回記念大会講演要旨集(2013) p. 111.

(2015年11月7日原稿受付)

日本物理学会誌 第71巻 第12号(2016年12月号) 予定目次

巻頭言

物理学のために……………澤 博

物理学70の不思議

ビックバン10マイクロ秒後の世界

宇宙はどのようににはじまったのか? 宇宙の未来は?

銅酸化物高温超伝導体: 30年来の未解決問題

トポロジカル秩序と奇妙な励起状態

ニュートリノはなぜこんなに軽いのか?

シマウマの縞模様

陽子はクォーク3つからできている?

盗聴不可能な通信は可能?

現代物理のキーワード

電子の超高速運動を観測する・操作する……………石川 顕一

小特集「いよいよはじまる SuperKEKB/Belle II 実験」

生まれ変わる Belle II 測定器による物理への挑戦 ……居波賢二

SuperKEKB/Belle II が拓く新物理の可能性 ……三島 智

ついに始動した SuperKEKB 加速器 ……森田昭夫

最近の研究から

銅酸化物高温超伝導体の超伝導ギャップ・擬ギャップ

ダイナミクス……………戸田泰則, 黒澤 徹, 小田 研

話題—身近な現象の物理—

物理屋のための地震学入門……………波多野恭弘

JPSJの最近の注目論文から 8月の編集委員会より

……………上田和夫

変わりゆく物理学研究の諸相—日本物理学会設立70年の機会

に日本における物理学研究の転換点をふりかえる—

数物学会から物理学会へ:『会誌』分冊化の影響……………岡本拓司

平和問題と原子力:物理学者はどう向き合ってきたのか

……………山崎正勝

ラ・トッカータ

HIMACの重粒子線がん治療 ……河内清光, 山田 聡

学界ニュース

談話室

物性物理学における‘スピカイラリティ’はカイラルか?

……………三田村裕幸

新著紹介

第71巻(2016) 総目次

主題別索引・著者索引・新著紹介欄原著者索引