

◆◆◆ 解説記事 ◆◆◆

チョコレートのおいしさの科学 (油脂結晶の構造と制御)

石橋ちなみ・本同宏成・上野 聡

1. はじめに

チョコレートは代表的な固体脂食品である。その作製方法は、ココアバター（カカオ脂）とよばれる油脂に、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を保持し、素手でつかんでいると溶け、また食べると口中でジワッととろけてくる。気温 30℃ 以上の室温に数時間放置されたり、室温 30℃ 未満の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 [1] (図 1)。ブルーム現象の生じたチョコレートを食べると、舌触りがざらざらし、あの独特なとろけ感は消失し、食感が悪くなってしまふ。つまりおいしさが損なわれる。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た後に、たとえばハートの型に入れて、もう一度固めようと冷却すると失敗する。たいていの場合、図 1 のように白色化により見た目が悪くなり、さらに食感も悪くなり、おいしさは損なわれてしまふ。なぜだろうか？ おいしさを損なわずに、かつ白色化させずにチョコレートを作するには、チョコレートの持つ物性とおいしさの

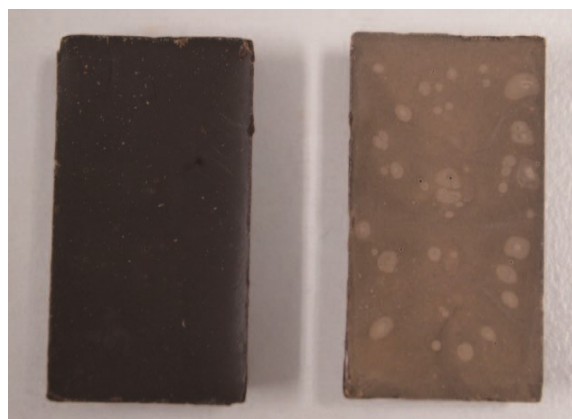


図1 チョコレートの劣化（ブルーム）現象
左：正常品，右：劣化品

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、まず油脂について紹介した後、チョコレートの物性を支配する油脂分子の結晶多形について解説し、次にチョコレートの物性とおいしさの関係、最後に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。

2. ココアバターの物性

2.1 油脂とは？

油脂は、食品の三大栄養素の1つ、脂質の一種である。油脂分子はトリアシルグリセロール、略してTAG (triacylglycerol) とよばれ、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 [2] (図 2)。ナタネ油・オリーブ油・パーム油などの植物油脂は、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、グリセリン分子に結合して

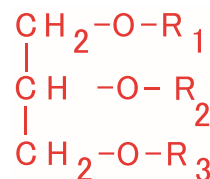


図2 トリアシルグリセロールの構造式

著者略歴

石橋ちなみ (Chinami ISHIBASHI)

2018年 広島大学大学院生物圏科学研究科修士 博士 (農学)

現在 県立広島大学 助教

連絡先 〒734-8558 広島市南区宇品東 1-1-71

E-mail: ishibashi@pu-hiroshima.ac.jp

本同宏成 (Hironori HONDOH)

2003年 大阪大学大学院理学科学研究科修士 博士 (理学)

現在 静岡県立大学 准教授

連絡先 〒422-8526 静岡県駿河区谷田 52-1

E-mail: hondoh@u-shizuoka-ken.ac.jp

上野 聡 (Satoru UENO)

1992年 広島大学大学院生物圏科学研究科修士 博士 (学術)

現在 広島大学大学院統合生命科学研究科 教授

連絡先 〒739-8528 広島県東広島市鏡山 1-4-4

E-mail: sueno@hiroshima-u.ac.jp

いる3分子の脂肪酸鎖のよび名のアルファベットの頭文字を並べて呼称する。たとえば脂肪酸鎖がパルミチン酸鎖 (palmitic chain)、オレイン酸鎖 (oleic chain)、ステアリン酸鎖 (stearic chain) のTAGであれば、POSと略する。

2.2 油脂分子の結晶多形

一般にTAG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みから成る結晶で、互いに結晶構造が異なる多形である。ココアバターの主成分TAGである3種類、POP・POSおよびSOSの場合、それぞれ7種類・3種類および5種類の結晶多形の存在が知られている。

2.3 ココアバターの結晶多形と物性

2.3.1 ココアバターの結晶多形

第1節「はじめに」の冒頭で記されているように、チョコレートの品質を決めているのは、その油脂成分であるココアバターである。ココアバターの品質を制御することにより、おいしいチョコやまずいチョコを作製することが可能となる。そしてココアバターの品質を制御するにはココアバターの物性、とくに融解挙動および結晶多形を知る必要がある。

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する[3]。これは、前節(2-2節)で記されているように、POP・POS・SOSがそれぞれ複雑な結晶多形を有することを反映していると考えられる。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型に制御されている。それは、V型の密度・融点が製品として最適だからである。

2.3.2 ココアバターの融解挙動

図3に、ココアバターV型とバターの融解特性を示す[4]。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℃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℃にて完全に融解する。一方、ココアバターでは、25℃を越えるまで結晶固体脂の割合が80%以上を維持し、25℃を越えると徐々に融けはじめ、30℃を越えるあたりで一気に融解が進み、35℃に達する前に完全に融解してしまう。

表1 ココアバターの結晶多形の融点・安定性

多形	I型	II型	III型	IV型	V型	VI型
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

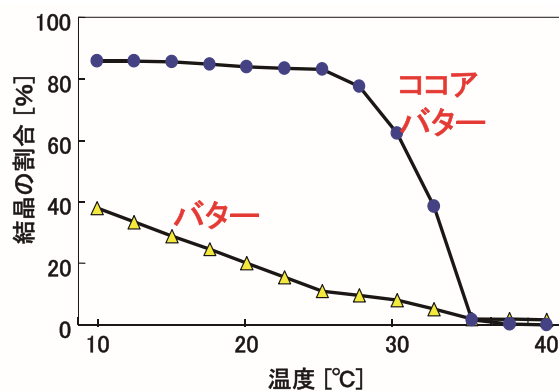


図3 ココアバターとバターの融解特性

3. チョコレートの物性とおしさの関係

前節で示した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、すなわちトロツ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し、チョコレート独特の味や香りを感じるようになる。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[5]。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。チョコレートについては、独特の味や香りに加えて、これまで紹介したように、口中でのとろりとしたとろけ感が重要である。このとろけ感は、ココアバターのV型多形が、体温(約36℃)直下で融点を持ち、かつ図3で紹介したように、30℃を越えるあたりで一気に融解が進むために生じている。[5]

4. おいしいチョコレートの作り方—テンパリング—

4.1 テンパリングによるココアバターの結晶化

ところで、チョコレート工場では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。製造工程において、ある特別な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。この特別な温度変化を「テンパリング」(調温操作)とよぶ[6]。それは、50℃前後から、いったん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 4)。最初の 27°C~28°C 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°C 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」とよぶ)、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」とよぶことにする) 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未だに解明されていない。学説はあるが、紙面の関係上割愛する。話を先に進めて、30~31°C 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 V 型より小さい)。このようにして、30~31°C 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 型の種結晶を基に全体に 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。

4.2 テンパリング法以外の結晶化法

前節に記したように、テンパリング法により V 型多形のみを結晶化させる方法が見出されているが、近年、テンパリングを用いない (ノーテンパリング) 方法に

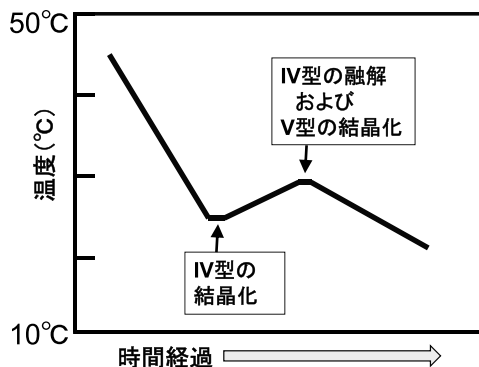


図4 チョコレートの温度調節 (テンパリング)

よる V 型多形の結晶化法が研究されている。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が指摘されている [8]。

さらに、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、超伝導磁石を用いた強力な磁場中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. 粒径とおいしさ

最後に、テンパリングとは別の観点でテクスチャーとしてのおいしさを左右する事象について紹介する。

前節では、テンパリングにより結晶多形をおいしいチョコレートの結晶多形 (V 型) に調整する方法を解説した。これは、ココアバターの話であるが、チョコレートには本稿の冒頭部に記載されているように、カカオマスや砂糖も存在し、これらは粒であり、口中では融解しない。これらカカオマスや砂糖の粒のテクスチャーはおいしさにどのように関わっているのか?

その秘密は粒径にある。個人差があるのではっきりと数値で割り切れないが、一般に、粒径が、20~30 μm 未満の粒径をもつ食材は、ヒトの舌では「粒」として感知できなくなる。そうなると、ヒトには、粒径が 20 μm 未満の粉末を口に含むと、もはや「粒」として感知されず、唾液と混ざることにより滑らかなテクスチャーを感じるのみとなる。チョコレートの滑らかなテクスチャーはこうして生み出される。事実、チョコレート製造工程には、「微粒化工程」があり、「リファイナー」とよばれる装置によりカカオマスや砂糖粒子の粒径が 20 μm 未満に粉碎されている。ただ、リファイナーをもたない町の手作りチョコレート店では、カカオマスや砂糖の粒径を 20 μm 未満に揃えることは難しく、多少のザラツキを感じるが、滑らかさを求めるか否かは、個人に拠るため、むしろ多少ザラツキのあった方が良いというチョコレートファンも少なくない。しかし、一般に市販されている大きな工場で製造されているチョコレートは、リファイナーを通した食材を用いているので、ザラツキを感じることはなく、V 型多形のココアバターの融解による滑らかさとともに粒とは感知されないカカオマスや砂糖粒子のため、口に含むとトロンとした滑らかさを感じるのである。

6. 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、それに加えて粒径とおいしさの関りについて紹介した。チョコレートのおいしさとは、その味・香りという風味に加えて硬さや口溶けなどのテクスチャー、それにカカオマスや砂糖などの粒とは感知されない微細な粒径により得られる滑らかさに拠ることが多く、テクスチャーの研究には、多形の結晶化や融解・結晶成長などの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。また、おいしさだけでなく、図1に示されているチョコレートの劣化現象であるブルーム現象に関しても最近研究がさかんに行われつつある。今後、チョコレートの物性研究が契機となり、チョコレートのみならず、他の食品の物性研究もますますさかんになることを願って止まない。

引用文献

- 1) 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, pp. 138-147.
- 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—, 丸善出版, 2011, pp. 2-4.
- 3) S. T. Beckett (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—, 幸書房, 2017, p. 100.
- 4) 河田昌子: 新版お菓子「こつ」の科学, 柴田書店, 2013, p. 100.
- 5) 上野 聡: チョコレートはなぜ美味しいのか (集英社新書 G086G), 集英社, 2016, pp. 42-44.
- 6) S. T. Beckett (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—, 幸書房, 2017, pp. 61-64.
- 7) たくさんの研究論文があるが、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**, 32-38 (2015).
- 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 pp.197 (2012), 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, pp. 111 (2013).

〔化学工学会誌 Vol. 82 pp. 374-376 を改訂して転載〕