

ココアバター置換脂含有チョコレートにおけるファットブルーム現象の マイクロビーム X 線回折法による解析

Analysis for Fat Bloom Crystallization in Chocolate including Cocoa Butter Substitute by using Microbeam X-ray Diffraction

上野 聡^a, 大田めぐみ^a, 本同宏成^a, 平井優太^b, 路川聡一^b, 佐藤真直^c
Satoru Ueno^a, Megumi Ohta^a, Hironori Hondoh^a, Yuuta Hirai^b, Souichi Michikawa^b, Masugu Sato

^a広島大学大学院生物圏科学研究科, ^b東京フード(株), ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aGraduate School of Biosphere Sciences, Hiroshima Univ., ^bTokyo Food Co. Ltd., ^cJASRI

CBS コンパウンドチョコレートのファットブルーム発生メカニズムを明らかにするために、さまざまな保存温度およびさまざまな配合比におけるファットブルームの形態を調べさらに多形を、マイクロビーム X 線回折測定にて同定した。その結果、(i)ブルーム部位には、最安定多形の β 型のみならず、準安定多形の β' 型をも存在することが明らかになった、(ii)そして β 型および β' 型は、予備実験の結果と合わせて考えると、それぞれ CB および CBS 低融点成分であることが推測される。

キーワード： チョコレート, ココアバター置換脂 (CBS), マイクロビーム X 線回折測定, ブルーム現象

背景と研究目的：

チョコレートは、カカオ脂（以下、ココアバターと記す）にカカオマス・砂糖・粉乳などの粉末を加えて混ぜ込んだ食用固体脂である。近年、ヨーロッパ・アメリカ・日本に加え、新興国でもチョコレートの消費量が飛躍的に伸びていることにより、ココアバターの消費量が各段に増加しており、このままでは、早晚ココアバターの供給が需要に追いつかなくなる事態が生じると予想される。こうした世界状況を反映して、世界中の主な精油メーカーでは、ココアバターの原料の一部を使用し、あるいは原料油脂に似た融解特性を持つ油脂を用いて、ココアバターに似た物性を持つココアバターよりも安価な「ココアバターもどき」を多数開発し、チョコレートに模倣して食品に使用している。ココアバター置換脂 (CBS) もその目的で開発された油脂である。CBS とは、低融点のラウリン酸を主成分とする油脂であり、パームの木の実の種を絞って得られるパーム核油から製造される。ココアバター置換脂含有チョコレート（以下 CBS コンパウンドチョコレート）とは、ココアパウダーに砂糖やミルク、乳化剤、そしてココアバター置換脂 (CBS) を混ぜ合わせることによって製造されるチョコレートのことである。CBS コンパウンドチョコレートはチョコレートの品質向上のために通常チョコレートの製造工程で行われる温度調節操作（テンパリング）が不要であり、アイスクリームやクッキーなどの上にかけるコーティング用チョコレートとして非常に便宜性が高い。また、口どけがよく、酸化安定性が高いため、近年ニーズが高まってきているチョコレートである。一般的に、チョコレートは、長期保存で、ファットブルームと呼ばれる製品表面に白い粉が生じる品質劣化を起こしてしまうことが知られている (Fig.1)。ファットブルームは、ココアバターの結晶多形が準安定状態 (V 型) から最安定状態 (VI 型) への多形転移および VI 型結晶の粗大結晶化 (サイズは 20 μm 以上) であることが知られている。ファットブルームを起こした製品は、見た目を著しく損なうため、製品価値が著しく低くなってしまふ。そのため、チョコレートにおいてはファットブルームの抑制が大きな課題の一つとなっている。CBS コンパウンドチョコレートでは特に、低温保存した製品や、嗜好性を高める為にココアバターを多く配合した製品において、ファットブルームが生じやすいとされている。しかしながら、保存温度やココアバターの配合比 (ココアバター : CBS) が、ブルームの形状や結晶多形にどのような影響を及ぼすのかを明らかにした研究は行われていなかった。CBS コンパウンドチョコレートのファットブルームを抑制するためにも、保存温度を変え、さらにさまざまな配合比におけるブルームが生じる条件を明らかにし、その形態および多形を明らかにする必要がある。そこで本研究

では、CBS コンパウンドチョコレート中の脂肪ブルームを系統的に防止するために、CBS コンパウンドチョコレート中の脂肪ブルーム発生メカニズムを明らかにすることを最終目的とし研究を行っている。本申請課題では、さまざまな保存温度における脂肪ブルームの形態を調べ、マイクロビーム X 線回折法により、その形態の局所構造を調べ、多形を同定することを目的とした。

実験：

試料には、カカオ脂 (CB) およびカカオ脂代替油脂 (CBS) の混合系を用い、配合比率は、時間の関係上、CB:CBS = 20:80 の配合比率のみ測定を行った。BL46XU ステーションにてマイクロビーム X 線回折測定を行った。ビームサイズは、直径 2.5 μm であった。試料準備および測定方法は次の通りである。あらかじめ研究室にて発生させた脂肪ブルームを削り取り薄膜状の試料セル (高分子フィルム) に載せ固定する。顕微鏡で試料を覗きながら、測定箇所を決め、その付近での走査範囲および走査間隔をこれまでの経験と知見により決定し、プログラムに入力し測定を行った (マッピング (スキヤニング))。測定前に顕微鏡で見ながらマイクロビーム X 線の照射位置を確認し、プログラムに走査範囲と走査間隔を入力した後に自動測定を行った。測定時間は、1つの局所構造あたり 1 秒、走査範囲は粗大結晶の少し外側から行き、脂肪ブルームの大きさに拠るが、今回は、400 \times 1000 μm^2 角の範囲を走査した。また、試料容器には顕微鏡観察用加熱冷却装置 Linkam TH-600 を用い、温度制御を行った。

結果および考察：

今回の測定結果を解析すると、総じて不十分な結果であることが判明した。そして、多くの課題が見つかった。

Fig.2 に 15 $^{\circ}\text{C}$ における斑点状のブルームだと思われる試料の写真を、Fig.3 に Fig.2 の写真で示すチョコレート中のブルーム部位にマイクロビーム X 線を当てた結果を示す。Fig.2 中の、横に 200 μm ごとに、縦に 100 μm ごとに測定した位置を示し、このうち、典型例として、第 2 列 (No.2) の a-k の部位における回折ピークを上から順に並べて示す。また、Fig.4 に、Fig.2 の試料の温度を 31.5 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した後に、マイクロビーム X 線を同じ位置に当てた結果を示す。試料の照射位置とマイクロビーム X 線回折測定の結果が正確には一致していない。これは、マイクロビームの位置がずれていたため、試料に斑点状のブルームだと思われた部位 (Fig.2 の黒い影の部分) およびその写真上に示したマイクロビームの照射位置が正確に対応していなかったことが原因と考えられる。たとえばブルーム位置から外れていると考えられる 2-k および 2-j 位置 (Fig.2) では、Fig.3 の左端の回折ピーク (4.54-4.58 \AA) の回折強度が極めて大きく、明らかにブルーム部位であることを示している。同様のことは、1-b,1-g,1-h,2-c,3-e などでも顕著に表れている (未公開)。課題としては、何らかの方法で (経験上、一応の対処方法はある) マイクロビームの照射位置がずれていないか確認し、もっと正確に斑点状ブルーム部位の顕微鏡像を確認し、マイクロビームの照射位置と X 線回折結果にずれが生じないようにすることである。今回の測定は、思うような結果が得られなかった。しかし、下記の点は、重要な結果と考えられ、今後の継続実験に大いに参考になる。

(i) Fig.3、Fig.4 およびその他の結果 (未公開) より、ブルーム部位には、最安定多形の β 型 (Fig.3 における 4.54, 4.56, 4.58 \AA の回折ピークが対応) のみならず、準安定多形の β' 型 (Fig.3 における 4.27, 4.19, 4.09, 3.80 \AA の回折ピークが対応) をも存在することが明らかになった。

(ii) ブルーム部位 (Fig.2 中の黒い影の部位) と非ブルーム部位 (Fig.2 中の黒い影以外の部位) について、マイクロビームを用いると X 線回折データ上で明確に区別することが可能となった。ブルーム部位 (Fig.3 における 2-e より下の部位) の 4.54-4.58 \AA の回折ピーク (左端の回折ピーク) の回折強度が比較的大きくかつ 4.54, 4.56, 4.58 \AA の周期性に対応する回折ピークの重なったものである。これらは、それぞれ、CBS 低融点成分・CB・CBS 高融点成分の結晶の一部の周期性を反映したものである。これに対し、非ブルーム部位 (たとえば Fig.3 における 2-a 部位) の回折ピークは、4.54, 4.56, 4.58 \AA の周期性の区別が明確でなく、回折強度も比較的小さい。このような傾向が、図示していないが、ブルームが発生していない試料のマッピング測定結果と Fig.3 のようなブルームが発生している試料の回折データと比較することにより明確になった。

(iii) ブルーム部位 (Fig.3 における 2-e より下の部位) の 4.54-4.58 \AA の回折ピーク (左端の回折ピーク) の回折強度が、温度上昇によりノイズレベルとなった (Fig.4)。すなわち、温度上昇に伴い、斑点状ブルームは消失した。それに伴い、 β 型多形は融解した。しかし、準安定多形の β' 型

(Fig.4における4.27, 4.19, 4.09, 3.80 Åの回折ピークが対応)の回折ピークは、Fig.3における同位置の回折ピークよりも回折強度は5-7割程度に低下したものの存在していた。すなわち、温度上昇により、斑点状ブルームは、融解した成分(低融点成分)から成り、その多形には、安定状態の β 型と準安定状態の β' 型から成ることが判明した。熱測定・顕微鏡観察・研究室における温度変化に伴うX線回折測定の結果を考慮すると、マイクロビームX線回折測定で得られた安定状態の β 型と準安定状態の β' 型は、それぞれCBおよびCBS低融点成分であることが推測される。

結論として、温度変化に伴うマイクロビームX線回折測定により、斑点状ブルームの多形分布および斑点状ブルームを構成している油脂成分について調べた。その結果、斑点状ブルームは、主にCBS低融点成分とCBの β 型多形で構成され、CBS高融点成分は含まれていないことが温度変化の結果より判明した。

今後の課題：

今回得られた結果の再現性を確認し、また、今回は、横200 μm 、縦100 μm とかなり大まかな分布を調べていたが、より詳細にスキャンニングを行い、詳細な分布を調べること、また、二次元データをよく解析し、配向性の有無と分布についても調べたい。

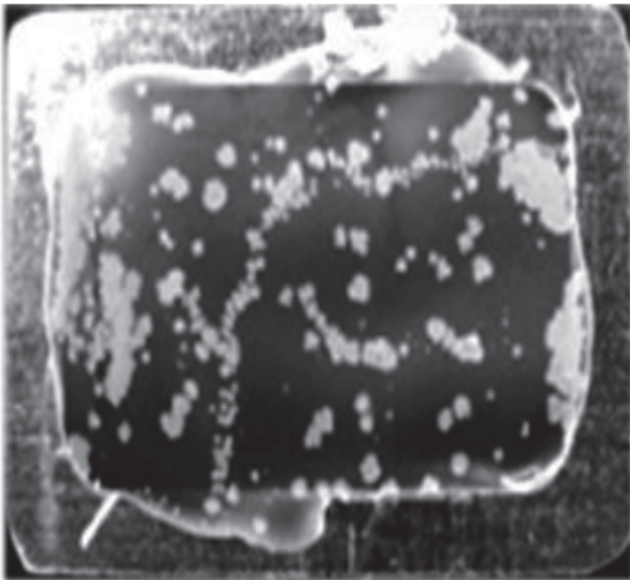


Fig.1 斑点状ブルーム (図の白い部分がブルーム部位)

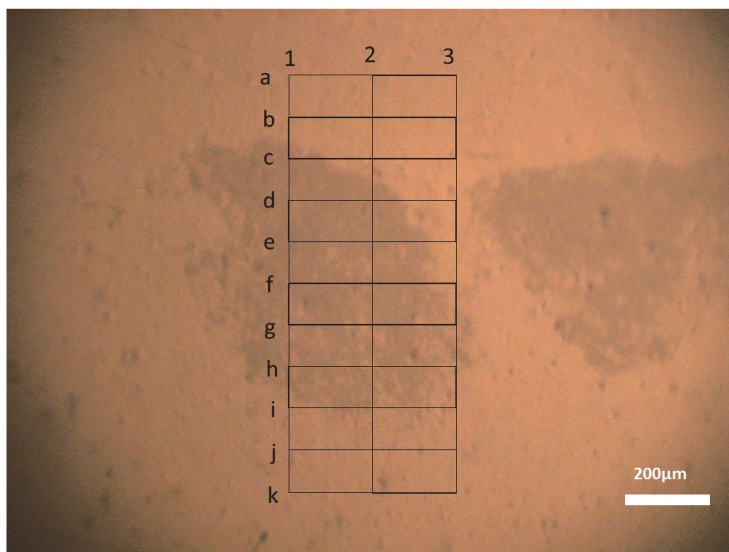


Fig.2 マイクロビームX線回折測定を行った試料の斑点状ブルーム (黒い影の部分)

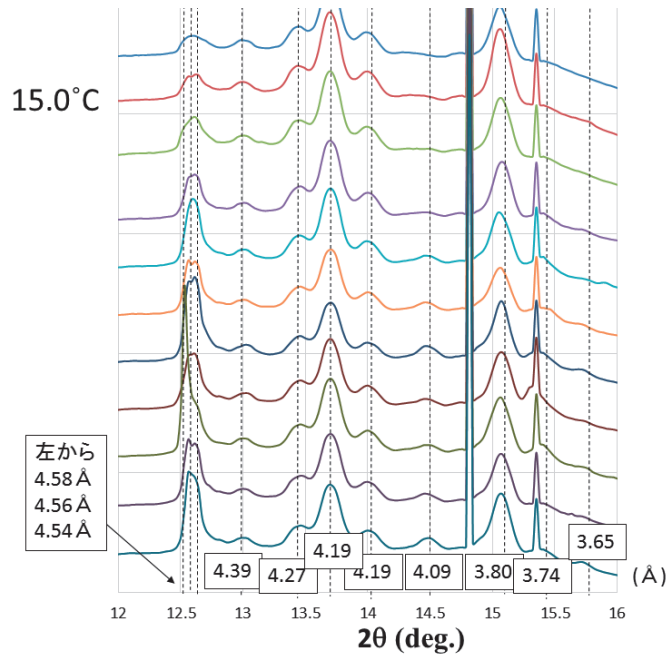


Fig.3 Fig.2 の第 2 列目の a-k 点におけるマイクロビーム X 線回折プロファイル
上から順に a,b,c,..., k 点におけるプロファイル. 温度 : 15 °C.

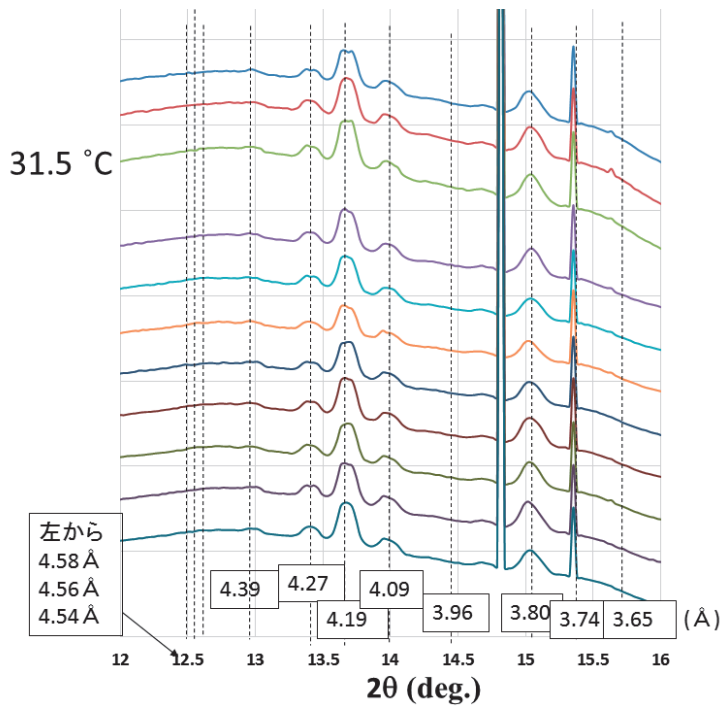


Fig.4 Fig.3 の各位置における、31.5 °C に加熱した際のマイクロビーム X 線回折プロファイル.
Fig.3 と同様、上から順に a,b,c,..., k 点におけるプロファイル.