

チョコレートの品質とココアバター結晶多形の関係性について —油脂物性とテンパリングの関りについて—

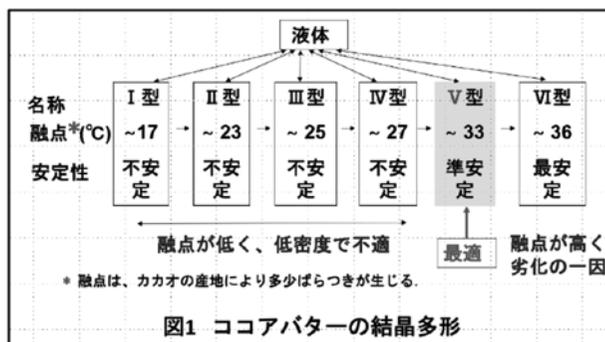
上野 聡

(広島大学 大学院統合生命科学研究所/生物生産学部教授)

固形のチョコレートは、カカオマス・砂糖および（ミルクチョコレートの場合）粉乳がココアバターの結晶に分散したものである。チョコレートのおいしさの決め手として、風味（味や香り）が該当することは言うまでもないが、この他にテクスチャーを忘れてはならない[1]。テクスチャーとは、舌触りや歯ごたえ、口溶け感などいわゆる食感を指す。チョコレートの舌触りに大きく影響する要因として、カカオマスや砂糖などの粒子の大きさ（粒子径）が挙げられる。また、チョコレートの歯ごたえ（硬さ）や口中での溶け具合（口溶け感・とろけ感）などに影響する要因として、ココアバターの物性、とりわけココアバター結晶の融点や融解速度が挙げられる。このココアバターの融点や融解速度は、ココアバターの結晶多形により大きく異なる。したがって、チョコレートのおいしさは、ココアバターの物性、とりわけ結晶多形と密接な関係があると言って過言ではない[2]。本稿では、チョコレートのおいしさと大いに関わりのあるココアバターの結晶多形とチョコレートの結晶化について、テンパリングを例として解説する。

(1) チョコレートの品質とココアバターの多形現象の関係

ココアバターに限らず実用性の油脂の物性で特に重要なのは多形現象である。ココアバターでは、I (sub- α) 型からVI (β_1) 型まで合計6種類の多形が存在する(図1)[3]。多形ごとに結晶構造や融点・密度などが異なる。このうち、ココアバターの良好な口溶け感を有するのは、V (β_2) 型多形である。V型多形（以下、V型と略す。他



の結晶多形も同様)の融点は約33°Cであり、チョコレートをV型に結晶化できれば、口中の温度(約36°C)よりもやや低いいため口中で溶け出し、これがとろけ感の元となる。したがって、世界中のチョコレート製造企業は、テンパリング機や種結晶を用いてココアバターのV型を短時間で効率よく結晶化させることに細心の注意を払っている。テンパリング機は、テンパリングすなわち液状のココアバターから製造工程を経て最終的にV型を正確に発現させるための温度制御機である。詳しくは省略するが、テンパリング法による温度制御は、高温で融解している液状ココアバターから直接30~31°Cに冷却してV型を結晶化させる場合に比べて格段に速い結晶化速度(10倍以上)で、V型結晶化を促すことが可能である。その理由は、温度制御の途中でIV型の融液からV型を結晶化させる融液媒介転移を経ているためであるが、なぜ融液媒介転移を経ると結晶化速度が大きいのかについて

ては、解明されておらず議論的となっている[4]。

(2) ココアバターの多形とチョコレートのおいしさ

チョコレートのおいしさとは、単に甘いだけでなく（そもそも甘さの元は、砂糖であってカカオマスやココアバターではない）、独特の風味や口中でとろーりとしたとろけ感、すなわち融解挙動にある。風味は、カカオ豆を焙炒することにより得られ、焙炒の温度や時間により、異なる風味が得られる。焙炒により得られる香り成分などの分析が行われており、これはこれで複雑である。しかし、ここで取り上げたいのは、香り成分ではなく、とろーりとしたとろけ感を示す融解挙動である。図2にココアバター V型の温度変化に伴う結晶の割合の変化を示した固体脂含量（SFC）曲線を示す[5]。

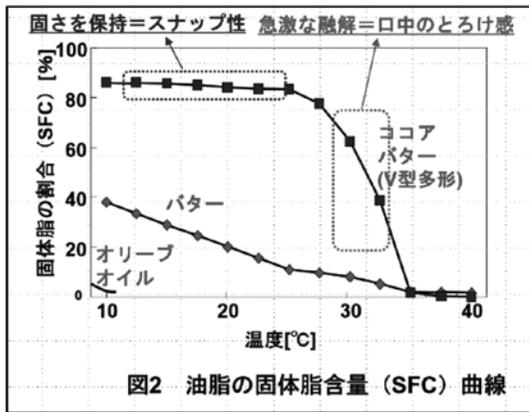
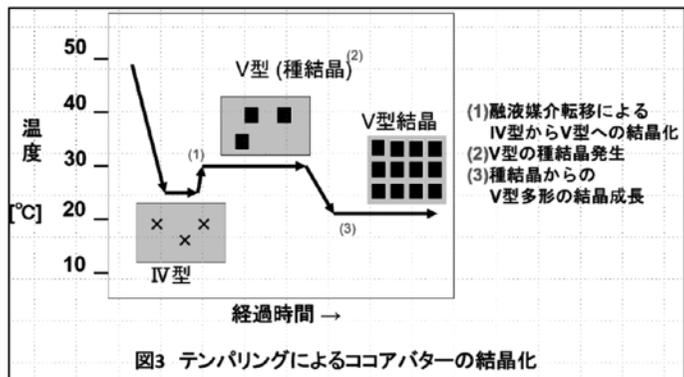


図2によれば、25℃までは、温度が上昇してもココアバター V型の割合が8割以上を維持し固体のままである。一方、温度が25℃を超えると、SFC値が徐々に低下し始め、30℃前後では、SFC値の著しい減少、融解の進行が顕著である。35℃を超えると完全に融解する。この曲線の、「25℃までは温度に依らず結晶の割合が8割以上を維持すること」が、パチンと割れるスナップ性の原因であり、かつ「30℃前後におけるSFC値の著しい減少」が、口中におけるとろーりとした食感（心地よい口溶け）の原因である。V型以外の多形では、例えばIV型では、融点が低いので、30℃前後よりももっと低温でSFC値の著しい減少が生じてしまい、口中におけるとろーりとした食感は得られない。また、25℃よりも低温で結晶の割合が8割以上を維持できなくなり、手で触るとべとつくように感じ、パチンと割れるスナップ性も失われる。逆に、VI型では、融点が体温付近のため、口中でも口溶けが悪く、やはりとろーりとした食感は得られない。このように多形により、チョコレートのおいしさは大きく左右され、おいしいチョコレートには、ココアバターの結晶多形をV型に制御することが必要不可欠である。

(3) テンパリングによる結晶多形制御の原理

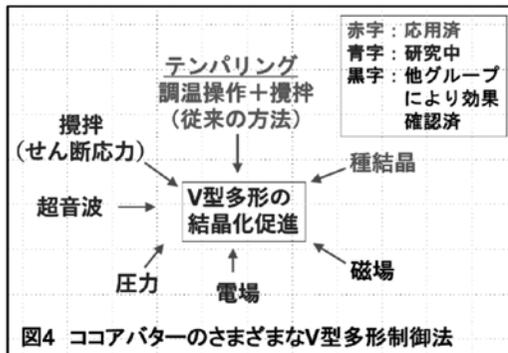
ココアバターをV型に制御するためには、テンパリングと呼ばれる特殊な温度制御が必要なことは、文献は見つかっていないがおそらく19世紀から知られていた。これは、図3のように、完全に融解させたチョコレートを25～29℃前後に降温した後に、30～32℃に加



熱し、その後20～22℃に再び冷却する温度操作を指す。なぜこの温度操作でV型に制御可能なのかといえば、まず最初の冷却（図3の(1)）でIV型を少量結晶化させ、次の加熱（図3の(2)）でIV型を融解させる。するとその後短時間でV型の結晶化が始まる（融液媒介転移）。ここで得られるV型の結晶多形は、小さく肉眼での観察は不可能なため、V型の種結晶と呼ばれる。2度目の冷却（図3の(3)）によりV型の種結晶を核としてチョコレートの融液が結晶化する[6]。このようにしてチョコレート全体をV型に制御する。

(4) テンパリング以外のV型多形制御法－外場印加の効果－

前節までで、おいしいチョコレートの作製には、原料油脂のココアバターをV型に結晶化することが不可欠であり、そのためには実用的にテンパリング工程が必要であることを示した。V型の結晶化促進に関しては、テンパリングのみならず、せん断応力（攪拌）・圧力・超音波・電場・磁場など外場（外部刺激）の印加により、V型結晶化を促す方法が複数提案されている（図4）[7]。これらの外場印加の方法は、チョコレート融液を冷却固化のみによりV型に結晶化させようとする方法

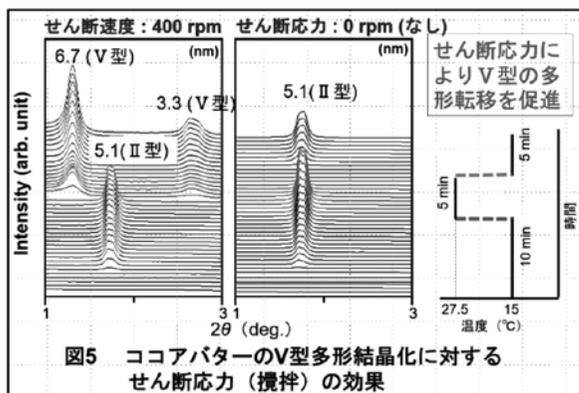


である。これら複数の外場印加の方法により、なぜV型結晶化が促進されるのか、そして実用的にいかにか効率的に結晶化させるのか、それぞれの手法でその条件検討が盛んに行われているが、未だ実用化には至っていない。一方、外場印加とは別に、V型の種結晶を直接チョコレート融液に添加して冷却固化のみにより結晶化する方法も検討され、融液でも溶解しないV型の結晶構造に類似した種結晶を見出し、それを用いることにより、国内で25年ほど前より実用化（市販）されている。

本節では、これらさまざまな外部印加法のうち、最も多くの研究論文が発表され研究が進み、産業利用の観点でも応用の可能性が最も高いせん断応力の効果について紹介する。

せん断応力とは、気体や液体など流体の流れの中でも途中で渦などが発生せず、常に一定の流れを保って流れることを指す。厳密にせん断応力の定義は上記の通りであるが、通常、工業的にも用いられる「攪拌」もせん断応力と考えられる（ただし、渦や気泡が生じるなど、激しい攪拌は例外であり、せん断応力と同等には扱うことができない）。

図5は、ココアバター融液からの結晶化過程を放射光時分割X線回折法により測定した結果を示す。なお、図5の右側の折れ線グラフに示されているように途中でテンパリングを行い温度変化を加えている。中央は攪拌を行わない場合（0rpm, 図5b）、左側は攪拌速度400rpmで攪拌を行った場合（図5a）を示す。攪拌を行わない場合（図5b）は、15℃でII型の結晶化に対応する回折ピークが生じ、温度を27.5℃に上げると融点を超えるためII型は一旦融解する（対応する回折ピークの消滅）が、再び15℃に冷却すると再度II型が結晶化（回折ピークの再出現）している。すなわち、このテンパリング過程では、V型は結晶化していない。攪拌を伴う場合（図5b）では、まず15℃でII型が結晶化を始め、15℃から27.5℃への加熱に伴いV型に対応する回折ピークが現れている。すなわち、27.5℃においてII型の融解後直ちにV型の結晶化が生じている。詳しくは、DSC測定結果によるが、



このII型の融解直後にV型の結晶化が生じていることは、図3で記されている、「融液媒介転移」が生じていると考えられる。その後、再び15°Cに冷却すると、V型に対応する回折ピーク強度が上昇しているため、V型は変わらず結晶成長を続けるが、II型に対応する回折ピークは現れなかった。すなわち、攪拌とテンパリングを同時に印加することで、V型のみを容易に出現させることが明らかとなった。実際に製菓工場におけるチョコレート製造では、チョコレートの固化にテンパリング機が用いられているが、この装置の中ではテンパリングと同時に攪拌操作も行われている。おそらくテンパリング機内の攪拌は、チョコレート融液の温度むら無くしチョコレート融液の温度や粘度を均一にするために行われていると考えられるが、上記で説明した結果によれば、このような意図とは別にV型の結晶化をも促していると考えられる。また、ショコラティエや一般の方が行うハンドテンパリングでも、金属製のボウルなど湯せん時のチョコレート容器内の温度を均一にするために行う攪拌操作は、やはりV型の結晶化を促進していると考えられる。

最後に、攪拌操作(せん断応力印加)で結晶化が促進する理由については、諸説あり、たとえば、攪拌により、チョコレート結晶化前に生じているはずのクラスターや微細結晶の衝突頻度が増し結晶化が促進される説やチョコレート結晶化時に生じているココアバター分子のナノプレートの配向性が増し結晶化が促進される説[8]など未だ定説がない。今後の基礎研究の進展により、解明されるべき課題である。

最後に、攪拌操作(せん断応力印加)で結晶化が促進する理由については、諸説あり、たとえば、攪拌により、チョコレート結晶化前に生じているはずのクラスターや微細結晶の衝突頻度が増し結晶化が促進される説やチョコレート結晶化時に生じているココアバター分子のナノプレートの配向性が増し結晶化が促進される説[8]など未だ定説がない。今後の基礎研究の進展により、解明されるべき課題である。

参考文献

- [1] 古谷野哲夫, 佐藤清隆, チョコレートの科学(大澤俊彦, 木村修一, 古谷野哲夫, 佐藤清隆 著), 朝倉書店, pp.127-138 (2015).
- [2] 佐藤清隆, デリック・ルソー, 進化する食品テクスチャー研究(山野善正 監修), pp.355-374 (2011).
- [3] 古谷野哲夫, 佐藤清隆 訳, チョコレート製造技術のすべて ('BECKETT'S Industrial Chocolate Mnuufacture and Use 5th Edition', S.T.Beckett, M.S.Fowler, G.R.Ziegler 編), 幸書房, pp.128-132 (2020).
- [4] H.Hondoh, S.Ueno, K.Sato, Crystallization of Lipids -Fundamentals and Applications in Food, Cosmetics, and pharmaceuticals- (Edited by K. Sato), John Wiley & Sons Inc., pp.109-112 (2018).
- [5] 文献[2], pp.367-368 (2011).
- [6] 文献[1], pp.62-64 (2015).
- [7] L. Bayes-Garcia, *et al.*, Lipid crystallization kinetics - role of external factors influencing functionality of end products, *Current Opinion in Food Science*, 4, 32-38 (2015).
- [8] G. Mazzanti, *et al.*, Effect of Shear Rate Variation on the Nanostructure of Crystallizing Triacylglycerols, *Cryst. Growth Design*, 11, 4544-4550 (2011).