

総説特集 食べ物のおいしさと熟成を科学する - 6

食べ物のおいしさと食感

—物性からのアプローチ*

佐藤 清隆**

(広島大学大学院生物圏科学研究科)

食べ物のおいしさは、5つの基本味や匂いという化学的要因にくわえて、物理的要因としての「食感」、さらには生理的・心理的要因や、記憶・経験、社会環境などが複合的に作用して決まる。したがって「食べ物のおいしさ」は、総合的な観点から研究する必要がある。本稿では食品の物理的特性とおいしさとの関係を考察したのちに、油脂性食品、とくにチョコレート为例に取り上げて、食感に及ぼす物性の重要性を考察する。

キーワード：食品のテクスチャー、熟成、食品の物性、チョコレート、ココアバター結晶

食べ物のおいしさは、外見、匂い、触感、味覚、歯ごたえ、のど越しなどのさまざまな要因で決まるが、最も重要な要因は、舌と口蓋にある味蕾の感覚細胞で受容される味覚である。味覚には、5つの基本味としての「甘味」、「塩味」、「酸味」、「苦味」、「うま味」に加えて「辛味」や「渋味」、さらには「えぐ味」がある¹⁾。しかし、これらが「おいしさ」を決める要因のすべてではない。おいしさを決める食品の特性としては、味覚と匂いという化学的要因にくわえて、いわゆる「食感」として、やわらかさや堅さ、舌触り、口融けのような感覚を生む物理的要因も不可欠である。さらには生理的、心理的要因や、記憶・経験、社会環境などが複合的に作用して、食べ物のおいしさは決まる²⁾。また、「食べる」ことに対する人々の社会的意識とおいしさにも関係がある。たとえば戦後の日本では、わずか半世紀の間で、人々の「食べる」ことへの意識が様変わりしたと言われている。「お腹で食べていた」戦後の食糧難の時代から、「舌で食べていた」飽食の時代。そして健康ブームの現代では「頭で食べる」、すなわち個々

の食材の栄養知識を重ねて、人々は食べ物に対して「おいしさと健康」という付加価値を希求している。

このように「食べ物のおいしさ」に関する研究は、総合的な観点から行われなければならないが、本稿では油脂性食品、とくにチョコレート为例に取り上げて、食品の物理的特性とおいしさとの関係を考察する。

1. おいしさと物性

食品の物理的特性は、図1にまとめられる³⁾。通常、物理的特性はテクスチャーと外観に大別されるが、ここではテクスチャーをさらに「状態」と「構造」に分けて考える。図2には食品の多様な物理状態を示すが、それぞれの性質は食品素材の構造的性質によって左右され、さらにその構造的性質は、分子レベルのミクロ構造と集合体レベルのマクロ構造に階層化される。前者は食品構成成分の分子量、化学結合、異性体、結晶・液晶多形などであり、後者は溶媒を含む成分間の相互作用によって生じた液晶、結晶、ミセル、ベシクルなどの分子集合体の配

*Received June 16, 2004; Revised and Accepted July 1, 2004

Interrelationships between deliciousness and texture of foods- an approach from food physics

**Kiyotaka Sato: Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University, Higashihiroshima 739-8528, Japan; kyosato@hiroshima-u.ac.jp, Fax:+81-824-22-7067

向や集合様式に該当する。

高温で液体状態の食品素材を出発点として、さまざまな方法で形成される固体、ゲル、エマルジョン、ホイップなどの物理的状态とその特性を、図2に整理する。固体状態は、液体を冷却や加圧操作して得られるが、代表的な固体状食品はチョコレート、キャラメル、タブレット菓子（錠菓）などである。固体状態には、結晶とアモルファス（ガラス）があるが、ハードな食感には結晶状態、ソフトな食感にはガラス状態が適している。また、結晶状態の場合では結晶粒子の形態やサイズ、凝集性・配向性が食品の口中での滑らかさや舌触りに関係している。また結晶の融解特性、すなわち融解温度の幅や融解エンタルピーは、シャープな口融けや清涼感につながっている。たとえば、チョコレートやマーガリンにおいては、結晶性油脂の融点や微細構造がそれに該当する。タブレット菓子では、栄養成分や呈味・香気物質を有機結晶粉末のマトリクスで包含しているが、マトリクスを構成する結晶材料の水への溶

解特性が食感を決めている。たとえば、マトリクス結晶の溶解熱が大きいほど、口中で唾液中に溶ける際に奪う熱が大きいので、清涼感が増す。

ゲルの定義は多様であるが、おおまかに言えば、ゲル状態とは、少量の固体状成分が多量の液状成分を吸収して一定限度の容積まで膨潤した、固体と液体の中間に位置する状態である。ゲルは小さい応力下では弾性を示し、大きな応力下では流動性を示すので、ゲルにおいては保形性やテクスチャーが重要な特性である。タンパク質や多糖類による高分子ゲルは良く知られているが、食品用脂質のゲルに関しても、最近関心が高まっている。

エマルジョンは食品でもっとも多く存在する物理的状态で、相互に溶解しあわない液体（ほとんどが水と油）が、界面活性物質の乳化作用によって分散したものである。水と油のどちらが分散相（あるいは連続相）となるかによって、水中油（oil-in-water, O/W）型と W/O 型に分かれる。それぞれの代表がマヨネーズ（O/W型）やマーガリン（W/O型）である。いずれの場合も、分散相の体積分率や分散粒子の大きさとその分布が、エマルジョンの分散性とテクスチャー、ならびに分散相に溶解させた味覚物質の包含性に影響を与え、おいしさにも影響する。エマルジョンは、食品にとって画期的な機能性を持った状態である。なぜならば、本来は水中あるいは油中で分離・凝集するはずの脂溶性、あるいは水溶性の栄養成分やおいしさの成分が、界面活性を有する蛋白質や脂質などでエマルジョン化することによって、液状あるいは半固形状の食品の中に調和できるからである。そのことによって、食品のおいしさが拡大するだけでなく栄養機能も増進する。なおエマルジョンの物性の中で、液体から固定への転移（すなわち結晶化）は、重要な問題である。正常なエマルジョン状態では連続相も分散相も液状であるが、通常は低温で油相や水相の結晶化が起こればエマルジョンの分散性が低下する。たとえば、マヨネーズなどでは結晶化が乳化破壊の原因となるので、それを防御しなければならない。しかし後述するホイップクリームやアイスクリームのような特殊な場合は、意図的に油相や水相を結晶化させている。

最近、脂質ナノ粒子が注目を集めている⁴⁾。約200 nm以下の粒径のO/W型エマルジョン・ナノ粒子の油相に、脂溶性のビタミンやペプチド、アミノ

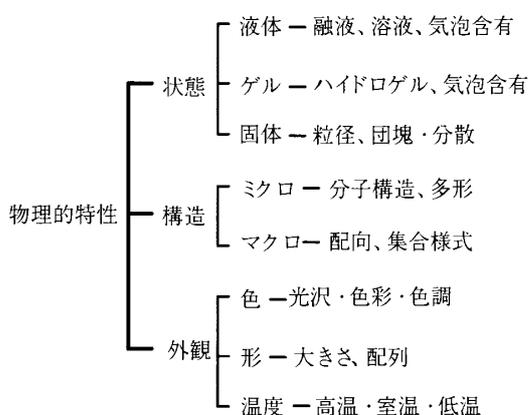


図1 食品の物理的特性。

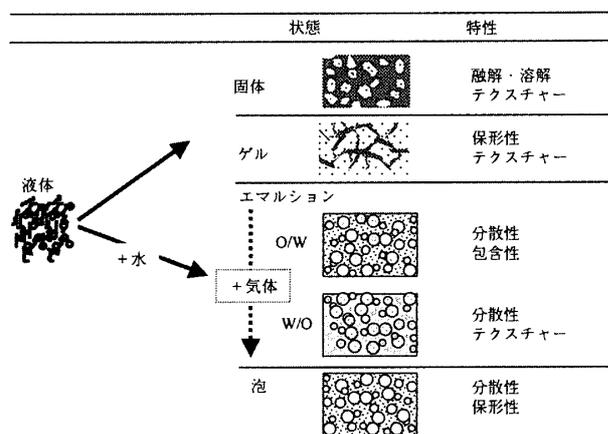


図2 食品の物理的状态と特性。

酸、植物ステロール、抗酸化剤、フレーバー、色素などの食品素材や医薬品を溶解させて、それを水中で運搬するキャリア（担体）として期待されているからである。栄養性は高いが味覚を阻害する疎水性の苦味物質などをナノ粒子に包含できれば、おいしさの改善にもつながると期待できる。ナノ粒子の作成法としては、大きな液滴を破碎して微粒化するトップダウン法と、水-油-界面活性物質の分子間相互作用による自己組織化でナノ粒子が形成される現象を利用した、ボトムアップ法がある。

nm サイズのエマルジョン粒子が、 μm サイズ以上のエマルジョン粒子と異なる物理的特性は、脂溶性物質の溶解性の向上である。またナノ粒子化によって、体内への吸収性が向上することも期待され、最近その証明もなされている。しかしながら医薬品に比較して、脂質ナノ粒子を食品産業に活かす試みは遅れている。その理由は、ナノ粒子作製に起因する問題点の解決が難しいためである。たとえばトップダウン手法である高圧ホモジナイザーを用いた乳化法では、せん断力により液滴を微細化するため、粒子の部分的発熱による包含物質の変性や、粒子の多分散化、凝集による白濁等の問題がある。一方、ボトムアップ法によって作成するマイクロエマルジョンは、粒径が 30 nm 以下の単分散粒子で、熱力学的に安定で透明な分散状態である。O/W 型のマイクロエマルジョンにおいては、脂溶性物質の溶解性は著しく向上する。しかし、マイクロエマルジョンの油水界面の曲率はエマルジョンに比べて極めて大きく、界面の疎水基同士の相互作用エネルギーを低減させるために、油相にはオレイン酸やリモネンなどの低分子量の油を用いている。植物油の主成分であるトリアシルグリセロールを用いたマイクロエマルジョンは形成しにくいので、食品への応用にはまだ限界がある。したがって、脂質ナノ粒子を食品技術として確立するためには、ナノ粒子化技術の開発、ナノ粒子の構造と物性の制御、ならびにナノ粒子の生体機能性や体内動態の解析が必要である。

最後に、アイスクリームやホイップクリームのように、氷の微細結晶や水相の内部に気泡を抱き込んだ「泡状態」も、食品として重要な物理状態である。通常は、製造・貯蔵・運搬過程では O/W 型エマルジョンで安定化させておいて、最終製造過程で気泡を抱き込ませる（起泡化）。こう書けば簡単である

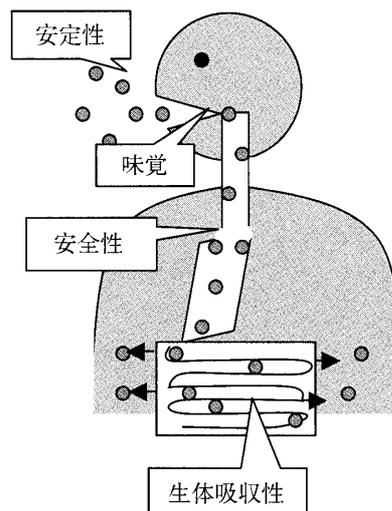


図3 ナノ粒子の機能性。

が、実際には製造・貯蔵・運搬過程において、温度がゆらぐ条件でエマルジョンを安定化させることと、起泡時に速やかなエマルジョンを破壊（解乳化）し起泡することを両立させるのは難しい。また起泡後も、長期間にわたってホイップクリームは表面の艶、良い味、ならびに硬さ（保形性）を保たなければならない。近年は省力化と効率向上のために、ホイップさせた状態での低温流通・保存の需要が高まっているので、泡状態の物性制御の研究が盛んである。

気泡と連続相の表面には乳化剤や蛋白質の膜が吸着して、表面エネルギーの低下と気泡の安定化をもたらしている。しかし気泡の安定化は、乳化剤や蛋白質だけではなく、気泡の周りに吸着した脂肪球や油脂結晶粒子が、水相（連続相）内の気泡の表面に吸着することによって補強されている（図4）。牛乳を使ったフレッシュクリームでは乳脂肪球⁵⁾、植物性クリームを使ったホイップクリームでは添加した固体脂⁶⁾が、そのような吸着層を形成している。最近我々は明治製菓との共同研究によって、連続相が油相で、その中に水相と気泡が分散した新しいタイプのホイップクリームの形成機構を解明している^{7,8)}。このホイップクリームは、乳化剤や蛋白質を加えないでも、少量の高融点油脂と液状油を混合融解させたあと、急冷・昇温して、水と混ぜるだけで起泡する（図5）。この場合は連続相が油相で、水滴と気泡間に形成された微細な高融点油脂結晶のネットワークが、ホイップ性をもたらしている。

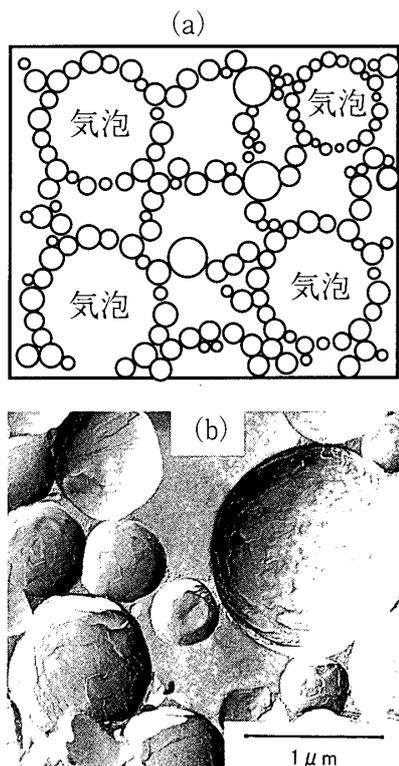


図4 ホイップクリームの気泡周囲の微細構造。(a)モデル図 (b)フリーズレプリカ電子顕微鏡写真(三菱化学、大友直也氏のご好意による)。

2. 熟成と物理的状态

工業的に生産されるほとんどの食品は、製造後にある一定の期間、一定温度で保持して「落ち着かせた」後に、最終製品として出荷している。この保存を熟成という。熟成には、生物学的熟成、化学的熟成、ならびに物理的熟成があるが、ここでは図2の結晶、ゲル、エマルジョン、泡という物理状態における熟成の考え方を考察する。

図6にギブス自由エネルギー(G)を用いて、食品の物理状態の相対的な安定性を模式的に示す。ほとんどの食品は、多成分の食品素材を高温(あるいは高圧)で混合し溶解した後に、冷却(あるいは減圧)によって製品化するが、その後に熟成をしなければならない。その理由は、製造直後では食品の構造が不安定であるためであるが、熱力学的にはそのような状態は準安定である。熟成後には製品は「完成」するが、熱力学的な安定性という観点からみると、熟成後においても依然として準安定状態である⁹⁾。すなわち、多成分の素材が個々の成分に分離し、それぞれの成分が与えられた温度・圧力のもとで最も安定な構造になった時が最安定状態なので、食べて

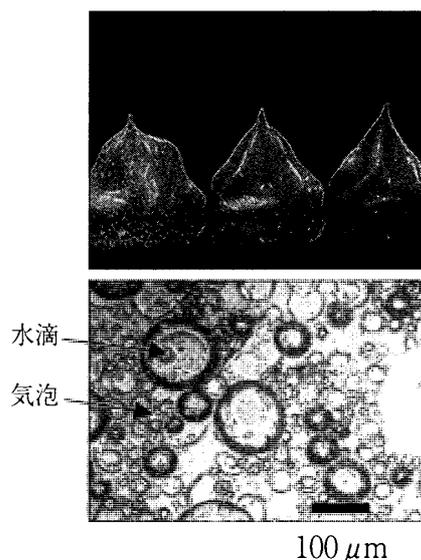


図5 連続相が油相のホイップクリーム。

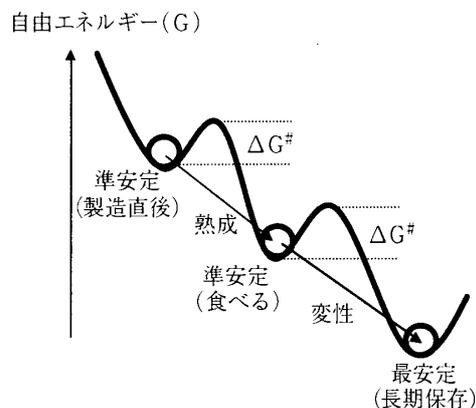


図6 物理的熟成の考え方。

いる「完成」状態の食品は、依然として準安定状態である。

たとえば次節で詳しく考察するように、結晶性食品であるチョコレートは、固体脂に水溶性と脂溶性の微粒子が分散したサスペンション状態であるだけでなく、固体脂は準安定な結晶構造でなければ、チョコレートの美味しさを決める分散性や融解特性が発揮されない。ゲルも、少量の固体成分が液体を包含して膨潤した準安定状態である。そして、エマルジョンは界面活性物質によって水と油が分散し、泡状態も気泡が連続相に分散した準安定状態である。したがって物理的熟成とは、図6に示すギブス自由エネルギー(G)の大きな準安定状態から、より小さな準安定状態への転移を促進することに他ならない。これに対してGが最小である最安定状態への移行は物理的変性となり、おいしさの減退につながり、

製品の価値を著しく損なう。例えばチョコレートのファットブルーム、エマルジョンの油水分離、ホイップクリームの変形性の喪失などは、いずれも最安定状態への転移である。

この変化は熱力学的な安定化であるので、原理的にはそれを完全に止めることはできない。そこで物理的熟成の考え方としては、速度論的に状態間の転移を制御することになる。つまり熟成の促進のためには、準安定状態間の転移速度を決める活性化自由エネルギー(ΔG^\ddagger)を小さくし、その一方で最安定状態への転移を遅延するためには、その転移に必要な ΔG^\ddagger を大きくするのである。具体的には、それぞれの物理的状態を構成しているミクロ・マクロの構造を解析して、熟成と変性に関わる ΔG^\ddagger を増減させるための最適な条件設定を行う必要がある。次節で、その例としてチョコレートを取り上げる。

3. チョコレートのおいしさと物性

3.1 チョコレートのあらまし¹⁰⁾

チョコレートの始まりは、今から 3000 年前の中南米の古代文明で、当時は「神々の食べ物」として王侯貴族しか口にできなかった。そのころのチョコレートは今と違い、カカオ豆をすりつぶし、それに各種の飲料をまぜた飲み物で、これが「不老長寿の薬」として珍重されていた。「新大陸」に到着したスペイン人が、金銀だけでなく「神々の食べ物」であるココア豆にも目をつけ、スペイン宮廷に紹介し、その後、ココア飲料は欧州の宮廷や上流階級の飲み物として広まった。19 世紀のいわゆる 4 大発明(カカオ豆のアルカリ処理と搾油、搾油したココアバターの結晶化技術、ミルクのチョコレートへの添加、コンチングや微粒化技術)、さらには 20 世紀初頭の大量生産方式の導入などを経て、今では、誰もが手軽に食べられるおいしいチョコレートが出来上がった。

なおカカオ豆が、「神々の食べ物」にふさわしい栄養機能性をもつことが判明したのは、ごく最近である。たとえば、ココアバターには酸化に強く栄養機能性の高い不飽和脂肪酸(オレイン酸)が多く含まれ、カカオ豆には動脈硬化などの抑制効果があるカカオポリフェノール、強心・血圧降下作用のあるアルカロイドが含まれ、さらにはカカオマスには腸内細菌を活性化する食物繊維が多い。

3.2 チョコレートのおいしさ-その物理的条件

チョコレートのおいしさは、フレーバー、甘味、適度な苦味などの化学的性質の他に、つややかな表面、室温でパリッと割れるスナップ性、口中で速やかに融ける口どけなどの物理的性質で決まる。前者は、原料となるカカオ豆の品質(栽培種や産地で異なる)と焙煎条件、さらには添加する砂糖、ミルクやフレーバーで決まり、物理的性質は、カカオ豆から絞りでる植物油(ココアバター)で決まる。

図7に示すように、チョコレートの内部では、砂糖やミルクの粉末がココアバター結晶の中に閉じ込められている¹²⁾。砂糖やミルクは水溶性であるが、油には不溶なので、チョコレートでは水溶性と脂溶性の固体が相互に溶解しない形で分散している(サスペンション)。口中に入ると、連続層であるココアバター結晶は速やかに融解し、唾液中の水の中に溶け出して O/W 型のエマルジョンとなり、水溶性の呈味物質や脂溶性のフレーバーや苦味物質が、O/W 型エマルジョンとして混合しながら、あの複雑な味をかもしだす。

水溶性物質と脂溶性物質が、固体状で混合したサスペンション状態であるチョコレートを融解している間に、少しでも水が入ると、水に溶ける成分と液体状のココアバターが分離するので、強力な攪拌を行わないかぎり、冷却してもサスペンション状態には戻らない。また、チョコレートを入れた容器を直接強火で熱すると、ココアバターが溶けるだけでなく、砂糖やミルク粉末も溶けるので、両者が分離する。余談であるが、家庭でチョコレートを作るときに湯煎を使って 50℃前後で溶かすのは、チョコレートの中のココアバターだけを融解させて、その

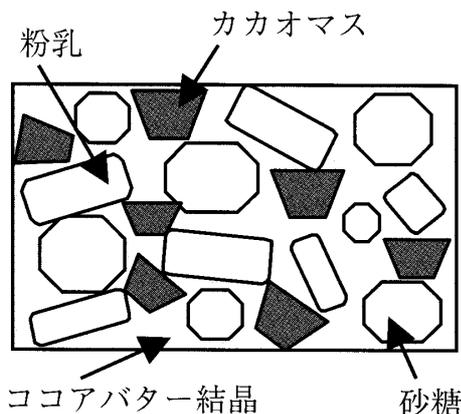


図7 チョコレートの内部構造。

中に水溶性物質が分散した状態を保持するためである。

チョコレート製造工場では、同様な配慮をしながら、「原料選別—焙煎—配合・分離—磨砕—混合—微粒化—精練—結晶化—型入れ—冷却—型抜き—検査・包装—熟成—出荷」という一連の工程でチョコレートが製造される。ここで物性的に重要な工程が、結晶化と熟成である。ココアバターは融点以上で「混合—微粒化—精練」を経た溶融チョコレートを、そのまま単純に冷却してはならず、通常は、後述する「テンパリング」という操作で結晶化しなければならない。単純に冷却しただけでは型から離れずに艶やかな表面はできず、融点も低く、手で触っただけで簡単に溶けてしまう。さらにテンパリングして作ったチョコレートでも、そのあとで高温にさらすと表面が白くなる（ファットブルーム、図8）。ファットブルームが起こると、表面だけでなく内部もパサパサになり、ココアバターの融点も高くなって口どけも悪くなり、当然おいしさは失われる。流通時にファットブルームを起こした場合は、メーカーの責任で商品を交換せねばならず、そのための損失は無視できない。面白いことに、日本人はファットブルームに神経質であるが、アメリカ人はあまり気にしない。また欧州では、普通はファットブルームが起こりやすい温度条件（28℃以上）になりにくいですが、最近の異常気象でファットブルームが頻繁に起きている。

図6の物理的熟成の考え方によれば、テンパリングは物理的熟成の促進、ファットブルームの発生は物理的変性に対応する。いずれもが、ココアバターの2つの特性に起因する。



図8 ファットブルームのクライオ走査電子顕微鏡写真。

第1の特性は、ココアバターの特殊な脂肪酸組成にある。動物性であれ植物性であれ、天然の油脂には、さまざまな種類の脂肪酸がグリセリン基と結合して出来る多様な油脂分子が含まれており、たとえばバターには100種類を超える油脂が含まれている。しかしココアバターでは、オレイン酸(O)、パルミチン酸(P)、ステアリン酸(S)の割合が、全体の80%を超える。それらで作る油脂（トリアシルグリセロール:TAG）成分は、POP, POS, SOSである。その結果として、ココアバターの融解挙動も特殊なものとなる。図9に示すように、ココアバターの温度を上げて、液体成分と結晶成分の比を調べると、約25℃までは80%以上が結晶成分であるがそれ以上では急激に液体成分が増えて、35℃ではほとんどが液体になる。これがチョコレートのスナップ性と、まるやかな口どけの原因である。これに対してバターでは、低温から結晶成分が徐々に減少していくためスナップ性は現れない。なお、カカオ豆の産地によってココアバターの融点が上下し、気温が高い産地ほど融点が高くなる（たとえばマレーシア）。もし、チョコレートの耐熱性を高めようとするならば、高温側に融点を移動させる必要があるが、そのためには高温地方産のカカオ豆を選ぶか、ココアバター中のSOSを含む植物脂を、その国の許容範囲内で添加するが、その方法は多様である¹³⁾。

第2の特性は、ココアバターの結晶多形現象である。多形現象とは、同じ物質でありながら、結晶にした時に複数の異なる構造が生じることである。結晶多形の安定性はその融点で決まり、安定であるほど融点は高くなり溶解度は低くなる。ココアバターには、図10に示すように6種類の結晶多形が

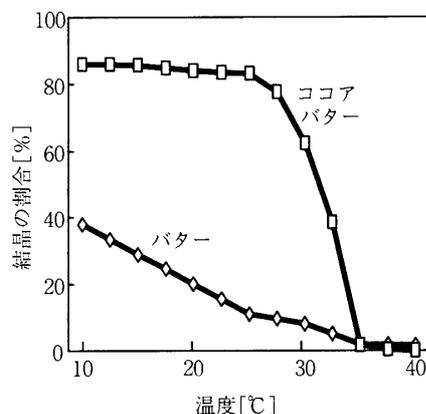


図9 油脂中の結晶量の温度変化。

あり、最も安定な多形はⅥ型、一番不安定な多形はⅠ型である¹⁴⁾。正常なチョコレートのココアバターは最も安定なⅥ型ではなく、2番目に安定なⅤ型になっている。その最大の理由は、Ⅴ型にしたときに最適な融点と密度になるからである。実は図9に示したココアバターの結晶量の温度変化はⅤ型の場合である。Ⅵ型の場合であれば全体として約2.5℃高温側にシフトし、Ⅳ型であれば約6℃低温側にシフトする。また脂肪ブルーム状態のココアバターはⅥ型であり、テンパリングしないで単純に冷却するチョコレートはⅣ型か、それより不安定な結晶多形となる。そこでチョコレートを製造・保存するときに、いかにしてⅤ型で固め（結晶化制御）、その後にⅥ型に変わらないようにするか（多形転移の抑制）が、重要な問題である。後者については、保存温度を28℃以上に上げないことで約1年は保証される。一方、ココアバターの結晶化制御のためには、通常はテンパリングという方法を用いる。

テンパリングによる固化過程においては、図11のように、冷却、昇温、再冷却というテンパリング操作をする。その過程で、ココアバターの結晶多形の状態が変化して、安定なⅤ型の結晶が最後に出来上がる。これは、19世紀から用いられている技術である。もし、テンパリングをしなくて単純に室

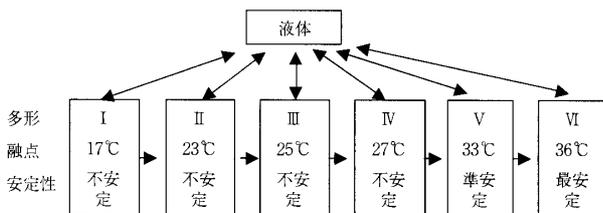


図10 ココアバターの結晶多形。

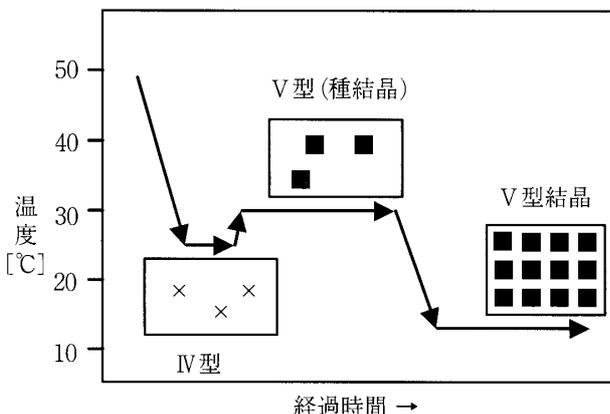


図11 チョコレートのテンパリング過程。

温まで冷却すると、ココアバターの準安定多形のⅣ型やⅢ型が析出するが、これらは不安定なので、熟成している間にⅤ型やⅥ型に変化し、その過程で脂肪ブルームが発生する。

テンパリング技術により、ココアバターを最適な結晶多形で固化させてチョコレートを製造しても、次項で考察するような「熟成」を経てからでないと出荷できない。

3.3 チョコレートの熟成

チョコレートの熟成とは、ココアバターを結晶化させ、「型抜き－検査－包装」を経た後に、約20℃で1ヶ月程度保存するプロセスをいう。その理由は、製造直後の1週間で味が大きく変動し、十分に「落ち着く」までにトータルで1ヶ月が必要なためである。この間で起こる熟成には、化学的熟成と物理的熟成がある。

化学的熟成は、(1)苦味成分が目立たなくなる、(2)香りが一定となる、(3)甘味と苦味がなじむ、という表現で理解されている。この中で香りの安定化については、カカオ豆を醗酵・焙煎して生じる反応生成物（およそ380成分）のうち、チョコレートによって好ましい成分も含めて、低分子量のフレーバー成分が熟成期間中に放出されるためである。一方、物理的熟成としては、(1)低融点成分の完全結晶化、(2)結晶粒径の一定化、(3)結晶ネットワークの形成などが考えられている。実際に製造後1週間で、チョコレートの融点が約0.5℃上昇するので、ココアバターの高融点成分や低融点成分の結晶化の完成に、それだけの時間が必要と思われる。その場合、物理的熟成と化学的熟成の相関が起きている可能性もある。すなわち図7に示したように、味覚物質や香り物質は、粉末粒子としてサスペンション状態でココアバター結晶中に分散している。物理的熟成が完成しない間は、それらの粒子を充填する油脂結晶の構造が不安定であるため、口中で容易に溶け出して油脂の融解速度とのバランスを欠き、おいしさが不安定になると考えられる。しかし、そのような観点での熟成の解明はまだ不十分である。

3.4 チョコレートの結晶化の調整

テンパリング法は熱効率が悪く熟成も必要とするので、それに代わる技術が検討されてきた。それに

は、種結晶法（後述）、せん断力印加法、さらには超音波照射法などがある。

図12はテンパリングなしで溶融チョコレート冷却して、18℃で高速回転によるせん断力を加えた状態のココアバターの結晶化により観測された、X線回折パターン強度の時間変化である¹⁶⁾。せん断力を加えながら、X線回折強度の時間変化を高速で「その場観察」するために、図12の実験は放射光源X線を用いて行われた。せん断力がない場合にはⅢ型が最初に発生し、その後にⅣ型が現れる。しかし高速でせん断力をくわえると、最初はⅢ型が発生するが、その直後にⅣ型ではなく速やかにⅤ型が発生し、両者が発生する時間は自然冷却の場合より短くなっている。せん断力印加効果自体は、すでに20年前に熱測定法などで報告されていたが¹⁷⁾、Ⅴ型の優先的結晶化は放射光X線回折で明確に確認された。実際のテンパリングの過程でもわずかにせん断力がかかっているため、図12の結果には実用的な意義がある。なお、せん断力を印加することによりⅤ型の結晶化が促進される効果の詳細なメカニズムは、まだ不明である。

これに対して、超音波照射法とは、冷却中のチョコレートに短時間超音波を照射して、準安定のⅤ型の結晶化を発生する方法である。我々は最近、超音波の周波数(20 kHz)を一定にして、照射する時間と温度を変えた場合、ある特定の照射条件の場合に、準安定多形のⅤ型の結晶化が促進されることを明らかにした¹⁸⁾。図13には、32℃で照射した後に20℃で保持して発生する、ココアバター結晶のX線回折パターンである。照射時間が短い場合はⅡ型が生じるが、3秒の照射時間でⅤ型のみが発生し、それ以上長くなると再びⅡ型が優勢となる。ココアバター以外の油脂結晶化に対しても、短時間の超音波照射による安定多形の結晶化が確認された¹⁹⁾。この超音波照射効果には、縦波弾性波の圧力効果により融点が増し、結果として過冷却度が増加する効果（結晶化の促進）と、超音波エネルギーの吸収による温度上昇による過冷却度の減少（結晶化の低減、ならびに準安定多形のクラスターの消滅）が同時に含まれ、結晶多形の制御は後者の効果によるものと考えられている。以上に示したせん断力印加法と超音波照射法は、実験室レベルでは効果的ではあるが、コスト等の要因で実用化にはいたっていない。これ

に対して種結晶添加法は、最近日本において実用化された多形制御法である。

3.5 バイオテクノロジーを用いた種結晶添加法

種結晶添加法は、融液から冷却中のチョコレートに、ココアバターの結晶化の引き金となる油脂結晶（これを種結晶という）を最適な温度で添加し、そのまま単純に冷却して、ココアバターをⅤ型に結晶化させる方法である。この種結晶の素材として条件は、(1)天然から抽出される原料であること、(2)ココアバターのⅤ型と同じ結晶多形をもつこと、(3)溶けたココアバターに添加できるために、融点がココアバターより高いこと、(4)微粒子化が可能なことである。その結果、ココアバターと同じようにオレイン酸をグリセリン基の2番目の炭素に結合し、1番目と3番目の位置の脂肪酸基がベヘン酸のTAGであるBOBが選ばれた^{20,21)}。

BOBは、ココアバターの主成分油脂であるPOP,

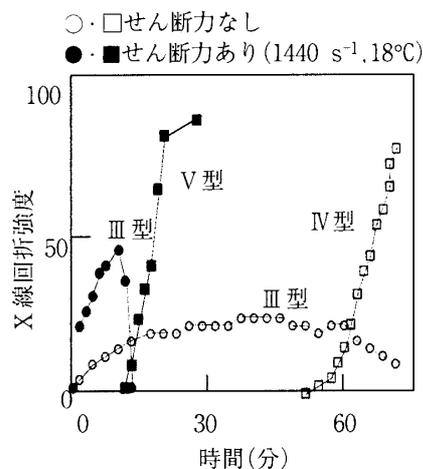


図12 ココアバター結晶化に及ぼすせん断力印加効果。

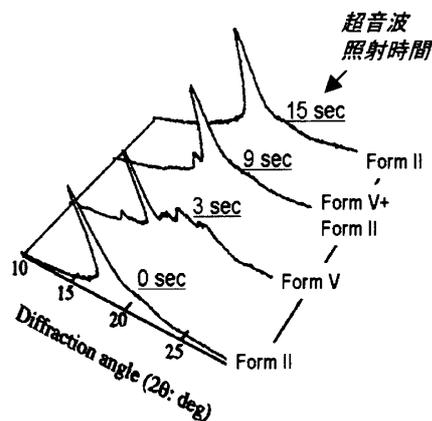


図13 ココアバター結晶化に及ぼす超音波照射効果。

SOS ならびに POS と同じ結晶多形構造を示す。図 14 には、2 位置がオレイン酸で、1,3 位置が飽和脂肪酸である、一連のトリアシルグリセロールの結晶多形現象を示す²²⁾。飽和脂肪酸がパルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ベヘン酸と変えていっても、基本となる結晶多形は $\alpha, \gamma, \beta', \beta_2, \beta_1$ と共通している (相同性)。結晶多形におけるこの相同性は、飽和脂肪酸をステアリン酸に固定して、不飽和脂肪酸をリノール酸やリシノレイン酸に変えた SLS²³⁾ や SRS²⁴⁾ においても確認された。したがって図 14 の多形現象は、1,3 位置が飽和脂肪酸、2 位置が不飽和脂肪酸をもつ TAG 群に共通と思われる。また、ココアバターと同じ POP-SOS-POS の組成比を有する TAG 混合系でも、同様の結晶多形が認められた。図 15 には SOS の 5 多形とココアバターの V 型と VI 型の X 線回折パターンを示す。以上の解析の結果として、ココアバターの V 型に対応する BOB の多形は β_2 と結論し、最適な種結晶は「BOB: β_2 型」となった。

BOB 中の飽和脂肪酸であるベヘン酸は、ココアバターを構成するパルミチン酸やステアリン酸より、融点が高く溶解度が低い。そのために、溶融したココアバターに BOB 結晶粉末を入れても溶けきらずに残存し、冷却したときに、それが種結晶となってココアバターを V 型で結晶化させることが出来る。図 16 は、ココアバター融液に対する、BOB 結晶の β' 型(ココアバターの IV 型に対応)と、 β_2 型の溶解度を示す。明らかに β_2 型の溶解度が β' 型より

り低くなっている。この溶解度曲線から、チョコレートの温度がココアバターの融点以上まで上昇しても、ココアバターへの溶解度以上に「BOB: β_2 型」種結晶を添加しておけば、そのあとで単純に冷却してもファットブルームがおきない。さらにチョコレートを 38 °C 前後までに上昇させると、粘度が著しく低下するので、「BOB: β_2 型」種結晶を利用して、ケーキにチョコレートを染み込ませたチョコレートの製造が可能となった。それ以外にも、「BOB: β_2 型」種結晶には多くの利点があるが、一方で最大の弱点：「極めて高価」という問題があり、それがこの種結晶法の汎用化を妨げている。その弱点は、BOB の製造法に起因する。

BOB に用いるベヘン酸は、天然には極めて微量

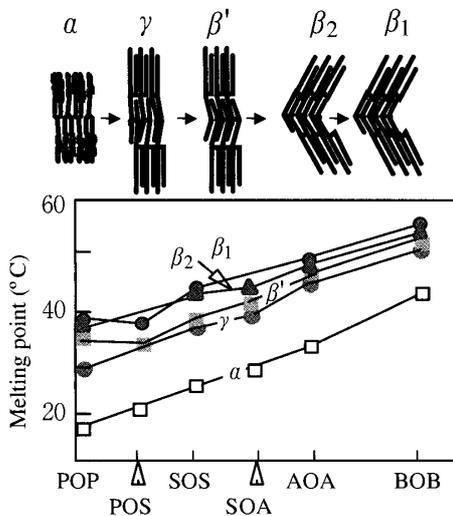


図 14 1,3 位置が飽和脂肪酸、2 位置がオレイン酸のトリアシルグリセロールの結晶多形現象。

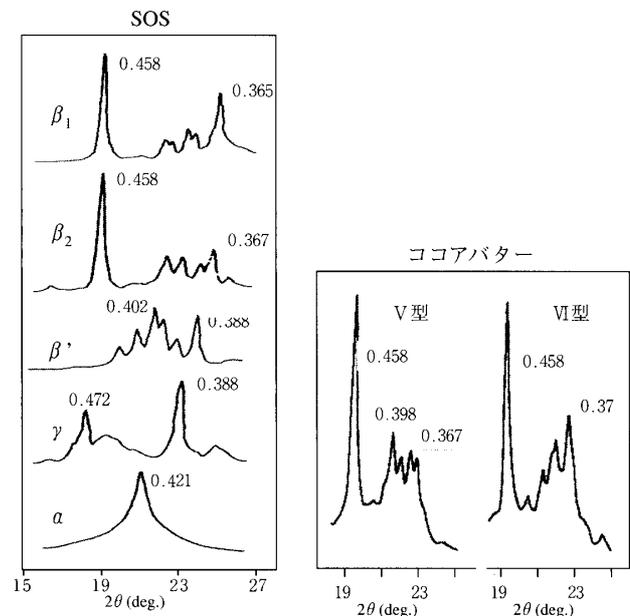


図 15 SOS とココアバターの X 線回折パターン (短面間隔、単位は nm)。

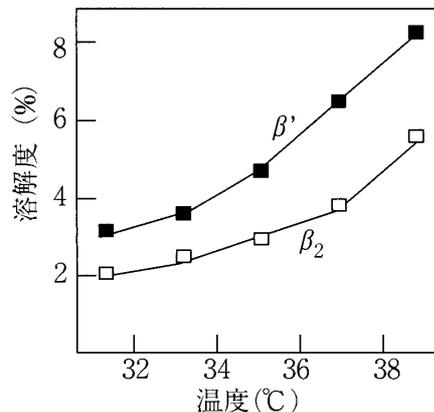


図 16 BOB のココアバター融液に対する溶解度。

佐藤

にしか存在しない。そこで多量のベヘン酸を得るには、ベヘン酸と同じ炭素数22の不飽和脂肪酸である、エルカ酸（エルシン酸ともいい、品種改良する前の菜種油の中に多い）を水素添加してベヘン酸を作成し、それを取り出し、その後、トリオレインとベヘン酸をリパーゼでエステル変換させて、バイオテクノロジー的にBOBを作成する。その後BOBの結晶成長を制御して、 β_2 型種結晶の微粒子粉末を作成するという一連の過程がある。この中で最も高価なのはベヘン酸の製造、リパーゼ反応、そして β_2 結晶化である。もしこれらの過程が簡略化され、より低価格で β_2 型種結晶が入手できれば、「チョコレートのおいしさ」の発展の歴史に新しいアクセントがつけられると、我々はひそかに期待している。

文献

- 1) 伏木享：食品と味（伏木享編著），光琳，pp.1-20（2003）
- 2) おいしさの科学（山野善正・山口静子編），朝倉書店，pp.1-7（1994）
- 3) 新食感事典（西成勝好・中沢文子・勝田啓子・戸田準編），サイエンスフォーラム，pp.28-35（1999）
- 4) 佐藤清隆：食品の高機能粉末・カプセル化技術、（古田武，村勢則郎，安達修二，辻本進，中村哲也編）サイエンスフォーラム，pp.128-141（2003）
- 5) 小久保貞之：食品とガラス化・結晶化技術（村勢則郎，佐藤清隆編），サイエンスフォーラム，pp.108-114（2000）
- 6) 大友直也：泡のエンジニアリング（石井淑夫編），テクノシステム，（2004）印刷中
- 7) Higaki K et al. : *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80, 263-270（2003）
- 8) 桧垣薫ら：日本農芸化学会 2004 年度全国大会講演要旨集 (2A18p12)
- 9) 松本幸雄：食品の物性とは何か，弘学出版，pp.78-92（1991）
- 10) SD コウ、MD コウ：チョコレートの歴史，樋口幸子訳，河出書房新社，（1999）
- 11) 板倉弘重：チョコレートの凄い効能，かんき出版（1998）
- 12) 蜂屋巖：チョコレートの科学，講談社（1992）
- 13) Timms RE : *Confectionery fats handbook*, The Oily Press, pp.143-190（2003）
- 14) Wille RE and Lutton ES: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 43, 491-496（1966）
- 15) 文献 13) pp.295-328
- 16) Mazzanti G et al.: *Cryst. Growth Des.* 3, 721-725（2003）
- 17) Ziegleder G: *Int. Z. Lebensm. Techn. Verfarh.* 36, 412-416（1985）
- 18) Higaki K et al.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78, 513-518（2001）
- 19) Ueno S et al.: *J. Phys. Chem. B* 107, 4927-4935（2003）
- 20) Hachiya I et al.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 66, 1757-1762（1989）
- 21) Koyano T and Sato K: *Fats in Food Technology* (Rajah KK ed), Sheffield Academic Press, Sheffield, pp.1-29（2002）
- 22) Sato K and Ueno S: *Crystallization Processes in Fats and Lipid Systems* (N Garti and K Sato ed), Marcel Dekker, New York, pp.177-209（2001）
- 23) Takeuchi M et al.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77, 1243-1249（2000）
- 24) K.Boubekri K et al.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76, 949-955（1999）

< 著者紹介 >

佐藤 清隆（さとう きよたか）氏略歴

1974年 名古屋大学工学研究科応用物理専攻博士課程単位取得。広島大学水畜産学部（現在の生物生産学部）助手。その後、助教授を経て、1991年教授。2002年改組により、大学院生物圏科学研究科教授、現在に至る。

