

①

目次

序章 1 ~ 1

第1章 甘味料中の糖化過程における結晶化学 25

チョコレート耐ブルーム機能発現機構
に関する結晶物理学的研究

第1節 実験概要

第2節 考察

第3節 まとめ

第2章 チョコレート結晶の形成反応と結晶化学過程 35 ~ 37

第1節 緒言

第2節 結晶式糖化反応過程の発見

第3節 実験結果と考察

第4節 まとめ

第3章 糖化過程結晶の生成性と結晶構造 39 ~ 43

第1節 緒言

1989

第2節 結晶結核結晶の形成

第3節 実験結果と考察

第4節 まとめ

蜂屋 巖

第4章 糖化過程結晶のソーティング（選別） 54 ~ 77

第1節 緒言

第2節 実験方法

目次

序章	-----	1 ~ 8
第1章 カカオ脂の固化過程における結晶化挙動	-----	9 ~ 25
第1節 緒言		
第2節 実験方法		
第3節 実験結果		
第4節 考察		
第5節 まとめ		
第2章 チョコレート融液の粘度変化と結晶化素過程	-----	26 ~ 38
第1節 緒言		
第2節 回転式粘度測定装置の開発		
第3節 実験結果と考察		
第4節 まとめ		
第3章 粉末油脂結晶の製造法と種晶機能	-----	39 ~ 49
第1節 緒言		
第2節 粉末油脂結晶の製造		
第3節 実験結果と考察		
第4節 まとめ		
第4章 粉末油脂結晶のシーディング（種晶）効果	-----	50 ~ 77
第1節 緒言		
第2節 実験方法		

序章

第3節 実験結果

第4節 考察

第5節 まとめ

第5章 粉末油脂結晶によるチョコレート表面の改善 78 ~ 109

第1節 緒言

第2節 実験方法

第3節 実験結果

第4節 考察

第5節 まとめ

第6章 粉末BOB結晶の工業的シーディング 110 ~ 125

第1節 緒言

第2節 実験方法

第3節 実験結果

第4節 考察

第5節 まとめ

終章 126 ~ 131

謝辞 132

序章

チョコレート産業は、わが国において、年間約3,000億円の市場に成長している。チョコレートは基本的に、配合の約1/3を占めるカカオ脂にカカオ豆、砂糖、および、粉乳等の固体粒子を均一に分散した油脂を連続相とする組織構造である。チョコレートの製造プロセスは、配合どうりの原料を、粉碎工程と混和工程とで物理的に固体原料を微粒化してカカオ脂中に均一に分散し、これを、続いて冷却しカカオ脂を結晶化せしめるものである⁽¹⁾。

チョコレートの製造プロセスにおいて、融液チョコレートの製造段階までは、使用する原料の品質特性と、これを粉碎し分散する機械装置自身の性能で、チョコレート生地 of 香味や粒子径が一義的に決定されてしまう。一方、その後の固化工程で形成するチョコレート中のカカオ脂の結晶状態が、製品の光沢（艶）、硬度（スナップ性）、溶解特性（口溶け）、耐熱性や耐ブルーム性等に直接関連する^(2,3)。

これら、製品の外観や食感、さらには、保存性に関わるチョコレートの物理的性質は、チョコレート工業において、最も重要視されている問題である。しかし、これらの物理的性質はカカオ脂の結晶構造に基づく問題であり、カカオ脂の結晶化挙動の本質的な理解がなくては、これら物理的性質の改善はなしえない。

チョコレート工業が装置工業化している今日でも、その製法がいまなお不十分なことは、カカオ脂の固化での多形制御の不適切さによる製造プロセスでのトラブルや、製品のカカオ脂の結晶状態の変化にともなう保存中の劣化、特に、チョコレートの表面が白く粉がふいた様になるファットブルームのクレームが依然として多発していることでも容易にうかがい知ることができる。それ故、耐ブルーム性に関する研究課題を整理すると次の様になる。

1) 固化工程における適切なカカオ脂の結晶化の制御方法の開発。

2)製品保存中のファットブルームの発現防止法の開発。

これらの課題は、これまでもひんばんに取り上げられており、その解明のためには、カカオ脂の結晶物理学的な理解が必要なことが十分認識されていた。しかし、チョコレートが複雑な系であることと、これを解析するための適切な研究方法がなかったため、これまでの研究は現象論的な解析にとどまざるを得なかった。

まず、チョコレートの物理的性質で研究者の興味をひいた現象は、カカオ脂のシャープな融解特性である。カカオ脂は 20°C 以下で固体で、 $30\sim 32^{\circ}\text{C}$ で溶けはじめ、体温に近い温度で急激に融解し、体温では完全に融解する。異なる温度での固体脂含量 (solid fat content: SFC) はカカオ脂の熱的挙動を示すものである⁽⁴⁾。SFCはパルスNMRで測定される。SFCの測定は、カカオ脂が産地等の要因で融解特性に差を生じることを明らかにした。

この原因が、カカオ脂の油脂分子組成の差に起因することを、化学分析の結果から見いだされている⁽⁵⁾。カカオ脂は各種のトリグリセライドからなる多成分系の植物性油脂で、その主要成分は、POP (1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl-glycerol)、POS (1-palmitoyl-2-oleoyl-3-stearoylglycerol)、および、SOS (1,3-distearoyl-2-oleoylglycerol) である。そして、これら油脂分子が全体の80%を占める。これら油脂分子の化学構造の特徴は、グリセリン骨格に結合する三本のアシル基のうち、中央に位置するアシル基が不飽和脂肪酸のオレイン酸 (C18:1) で、対称型のトリグリセライドである。

油脂分子組成と物性との関係は、POP/POS、POP/SOS、および、POS/SOSの二成分系、さらには、POP/POS/SOSの三成分系で、各温度におけるSFCを測定した相図 (phase diagram) から検討され、POP/POS/SOSの三成分系が、カカオ脂の組成比で、混晶となることが報告されている^(6,7)。

油脂は一般的に多形現象を示す。カカオ脂においても、多形現象は早い時期から知られていた。カカオ脂結晶の多形に関する系統的な解析を試みたのが

Vaeck⁽⁸⁾である。Vaeck はカカオ脂結晶の光学的顕微鏡観察と熱分析から γ 型 (mp. 3~17°C)、 α 型 (mp. 9~23.5°C)、 β' 型 (mp. 15~28°C)、 β 型 (mp. 20~35°C) の4種の多形と、多形の転移の経路を示した。その後、X線回折や示差熱分析 (DSC) でさらに検討され、Wille と Lutton⁽⁹⁾ が命名した I 型 (mp. 17.3°C)、II 型 (mp. 23.3°C)、III 型 (mp. 25.5°C)、IV 型 (mp. 27.5°C)、V 型 (mp. 33.8°C)、および、VI 型 (mp. 36.3°C) の6種の相変態が知られている。そして現在でも、カカオ脂の多形の分類は Wille と Lutton の命名した上記の結晶型の名称が慣習として用いられている。それ故、本論文でもカカオ脂の多形の分類はこの慣習にしたがった。

一方、トリグリセライドの多形の分類は α 型 (融点の最も低い不安定な多形) ~ β 型 (融点の最も高い安定な多形) の名称が用いられる。例えば、三飽和の単純トリグリセライドは3種の相変態を示し⁽¹⁰⁾、それらは α 型 (不安定型)、 β' 型 (中間型)、および、 β 型 (安定型) と呼ばれている。カカオ脂の多形のうち、V 型、および、VI 型の結晶構造が POP や SOS の安定型である β 型に非常に類似していることを、佐藤は最近の研究で発表している⁽¹¹⁾。そして、チョコレート製品は安定型の V 型である^(9,12) ことが明らかにされている。

さらに、Wille と Lutton、および、Chapman らの研究で注目すべき重要な点は、VI 型は融液カカオ脂から直接結晶化するのではなく、いったん、V 型を経由する転移で VI 型に変化することを述べていることである^(9,12)。こうしたカカオ脂の多形現象が、製造適性や製品の熱安定性に直接かかわっている。具体的には、市場温度 (~28°C) で製品の融解や変形を防ぐために、チョコレート製造プロセスにおいて、カカオ脂を安定型で固化させねばならぬ。

良好な製造適性を確保するためにも安定型での固化を実施しなくてはならない。何故ならば、固化したチョコレートの成形型からの離型性は、カカオ脂の結晶化での体積収縮率に依存しており、そして、体積収縮率は安定な多形ほど大きいからである⁽⁸⁾。

固化工程においてカカオ脂結晶の多形制御の目的で、チョコレートは固化工程に先立ち、カカオ脂に安定型の種晶を形成する予備結晶化が実施される。工業的規模での予備結晶化は、調温処理操作（テンパリング）と呼ばれるチョコレートの急冷却／昇温で行われる^(13,14)。これまで、最適な調温処理操作条件はどうあるべきかという観点で、調温処理操作で形成される結晶の多形、結晶の量、また、結晶の粒子径やその数量等が基本的な問題として関心を集めてきた。これらの問題に関する研究^(3,9,12,15-20)は多いが、その内容はまちまちであり、いまだ、最適な調温処理操作方法も、また、その研究方法自体も本質的に確立していない状態である。

さらに、もっと複雑なことには、製品の多形が、種晶の多形と必ずしも一致せず、これが、冷却固化条件との複合された要因で規定されることも報告されている⁽²⁰⁾。

ところで、チョコレート製品は長期保存中、表面に粉がふいた様に白く変色するファットブルームといわれる品質劣化が生じる^(8,9)。これはチョコレートの表面で形成されたカカオ脂の粗大結晶が光を乱反射するため白くなる現象である。

ファットブルーム発現の原因は、調温処理操作条件の不適切さ⁽¹⁴⁾か、製品がうける熱的要因⁽²¹⁾にある。特に、市場の気温が高くなる日本では、ファットブルームの発現頻度が非常に高く、チョコレート工業における最も困難な問題とも言われている。これまで、その発現機構は、温度上昇での多形の転移によると言われ、V型からVI型への転移^(3,9,12)が引金になることが報告されている。しかし、その詳細な機構は、いまだ解明されていない。ファットブルームの発現防止方法もV型→VI型への転移を抑制する乳化剤^(16,18,21)の開発が主として行われてきたが、その効果はさしたるものではなく、本質的な解決にはまったく至っていない。

このような背景から、本研究では、本質的にチョコレートのファットブルームの発現を防止する方法の開発を目的に、油脂分子の機能を活用したまったく

新しいカカオ脂の多形制御でのチョコレートの物理的性質の改質を検討することとした。このため、まず、予備結晶化（調温処理操作）におけるカカオ脂の結晶化挙動を結晶構造の視点で検討して、基礎的な知見を得るとともに、新たに粘度の測定装置を開発し、カカオ脂の結晶化素過程を解析した。

さらに、粉末油脂結晶の工業的な製造方法を開発し、この方法で作製した粉末油脂結晶が、チョコレートの種晶（seed crystal）の機能を有することを確認した。そして、種晶の機能の発現機構を各種の粉末油脂結晶の油脂分子機能と結晶構造との関連性で考察した。こうした検討から選択したBOB（1,3-behenoyl-2-oleoylglycerol）の粉末結晶（ β_2 型）が、シーディングで、チョコレートを安定な多形（V型）にする種晶となり、かつ、チョコレートが高温（36~38°C）で融解しても、ファットブルームの発現を阻止して再びV型にする機能を有することを明らかにした。そして、粉末BOB結晶（ β_2 型）のファットブルームの発現防止の機構を考察した。さらに、これを工業的なチョコレートの生産技術に応用するための、製造プラント化を検討し、実用化での基礎的な知見を得た。

本論文は、以上の様に、カカオ脂の結晶挙動とその新しい多形制御方法を結晶物理学的な発想でまとめたものである。本論文は6章より構成される。

第1章では、調温処理操作で形成するカカオ脂結晶の物理的、化学的性質を検討した。結晶を直接フィルターで分離し、結晶の粒子径の分布、多形、トリグリセライド組成を測定した。ここでは、工業的な調温処理操作条件で形成する結晶は、V型で、かつ、1 μ m以上の粒子径がほとんどで、その量はこれまでのどの報告より少ない0.2%であることを明らかにした。

第2章では、カカオ脂の結晶化素過程を解析するために、新たに回転式粘度測定装置を開発し、その装置の詳細と測定精度、および、カカオ脂とチョコレートの結晶化での粘度の変化過程をまとめた。

第3章は、工業的な衝撃式粉砕機に液体窒素を供給し、粉砕時の温度を -50 ～ -100°C に調節することで、油脂結晶の多形を変化させることなく、 $20\sim 70\ \mu\text{m}$ の粉末油脂結晶を製造する方法を開発した。、さらに、この方法で作製した粉末カカオ脂結晶が、調温処理操作法で形成した種晶と同等の多形制御機能を有することを明らかにした。

第4章では、カカオ脂、SOS、BOB、および、トリステアリンの粉末油脂結晶を種晶として用い、これをシーディングしたカカオ脂の単純冷却における結晶化の速度の比較を行った。これにより、調温処理操作法に代わりうるシーディング法の基礎知見を得た。

第5章では、各種の粉末油脂結晶を種晶とした場合のチョコレートの物理的性質への影響を、固化直後の離型性とファットブルームの発現の有無、さらに、温度サイクル試験での耐ブルーム性の比較で評価した。ここでは、BOBの安定型(β_2 型)のシーディングが、チョコレートを安定型のV型で固化し、かつ、チョコレートが高温($36\sim 38^{\circ}\text{C}$)で融解してもその後の固化でファットブルームの発現を阻止し、再びV型の結晶とする多形制御機能を有することを解明した。

また、ブルームの発現にともなう多形の変化と表面形状の変化との観察で、融点以下の温度サイクル試験で発現したファットブルームと、融点以上の温度サイクル試験で発現したブルームの発現機構が異なることを、結晶物理学的に考察し、その機構を明らかにした。

第6章では、粉末BOB結晶(β_2 型)の工業的なチョコレートの製造への利用において、その製造適性に関する問題を検討した。粉末BOB結晶と各種の粉末油脂結晶との比較試験から、粉末BOB結晶が工業的な利用適性に著しく優れていることを明らかにした。

文献

- 1) L.R. Cook, E.H. Meursing,
"Chocolate Production and Use",
Harcourt Brace Jovanovich, New York (1982), p. 401-423
- 2) P.S. Dimick, T.R. Davis,
40th P.M.C.A. Production Conference, (1986), p. 104
- 3) G.G. Jewell,
35th P.M.C.A. Production Conference, (1981), p. 63
- 4) J. Nilson,
Manufacturing Confectioner, 66, (May) 88 (1986)
- 5) V.K.S. Shukla, W.S. Nielsen, W. Batsberg,
Fette Seifen Anstrichm., 85, 274 (1983)
- 6) J.B. Rossel,
Adv. Lipid Res., 5, 353 (1967)
- 7) R.E. Timms,
Lipid Res., 23, 1 (1984)
- 8) S.V. Vaeck,
Manufacturing Confectioner, 40, (June) 35 (1960)
- 9) R.L. Wille, E.S. Lutton,
J. Am. Oil Chem. Soc., 43, 491 (1966)
- 10) J. Larsson,
Fette Seifen Anstrichm., 74, 136 (1972)
- 11) K. Sato
Food Microstructure, 6, 151 (1987)
- 12) G.M. Chapman, E.E. Akehurst, W.B. Wright,
J. Am. Oil Chem. Soc., 48, 824 (1971)

- 13) S.T. Beckett, "Industrial Chocolate Manufacture and Use",
Blackie & Son, Ltd., Glasgow (1988), p. 172-202
- 14) C.O. Chichester, E.M. Mark, B.S. Schweigert,
"Advances in Food Research Vol. 31",
Academic Press Inc., New York (1987), p. 308-309
- 15) W. Duck,
Manufacturing Confectioner, 38, (July) 9 (1958)
- 16) J.W. DuRoss, W.H. Knighty,
Manufacturing Confectioner, 45, (July) 50 (1965)
- 17) A.K. Hettick,
Manufacturing Confectioner, 46, (June) 29 (1966)
- 18) L.B. Campbell, P.G. Keeney,
Food Technology, 22, 1150 (1968)
- 19) H. Adenier, H. Chaveron,
Rev. Indus. Biscuiterie Biscotterie Chocolaterie Confiserie,
39, (December) 25 (1980)
- 20) C. Giddey, E.T. Clerc,
Int. Choco. Rev., 16, 548 (1961)
- 21) N. Garti, K. Sato,
"Crystallization and Polymorphism of Fats and Fatty Acids",
Marcel Dekker Inc., New York (1988), p. 376

第1章 カカオ脂の固化過程における結晶化挙動*

第1節 緒言

チョコレートは、カカオ脂の融点以下の温度で実施する固化工程で、最終製品となる。この工程では、まず、熔融チョコレートを調温処理操作（テンパリング）して適正な量のカカオ脂の結晶（安定型）を形成せしめる。これは予備結晶化（pre-crystallization）とも言われ、ここで形成した結晶は、この後の冷却工程でカカオ脂の結晶化を促進し、かつ、安定な多形に揃えて固化せしめる種晶となる。これは、経験的にも、また、多くの研究からも、調温処理操作で形成する種晶の結晶状態が、つづいての成形型への充填量の精度、冷却時間、および、成形型からの離型性等での製造適性と、製品表面の光沢、および、口溶けや舌ざわり等の品質、さらには、製品保存中の耐熱性と耐ブルーム性に著しく影響することが確認されている⁽¹⁾。

通常の工業的な調温処理操作（ $50\sim 60^{\circ}\text{C}\rightarrow 26\sim 27^{\circ}\text{C}\rightarrow 30\sim 32^{\circ}\text{C}$ ）におけるカカオ脂の結晶化の機構は、急冷却で不安定型と安定型の結晶が生じ、ついで不安定型の融点以上に昇温することで、不安定型の結晶が選択的に融解して消去され、安定型の結晶だけが残ると言われていた⁽²⁾。しかし、その後の報告で、冷却段階ではⅢ型、Ⅳ型の不安定型が形成され、これが昇温過程で安定型に転移する考え方が論じられるようになった⁽³⁾。いずれにしても、確かな証明はなく、仮説にとどまっている。一方、種晶の多形は最安定型のⅥ型が製造適性の観点で論じられている⁽⁴⁾。すなわち、調温処理操作でⅥ型の種晶を形成する

*) 蜂屋 巖，古谷野哲夫，佐藤清隆，

油化学，37，431（1988）

ことができれば最終の温度をより高く設定できるため、調温処理操作後のカカオ脂の結晶化の進行が遅く、固化工程以前の粘度上昇の抑制が期待できるためである。しかし、工業的な調温処理操作で形成する種晶の多形はV型⁽³⁾、あるいは、V型とVI型の混合多形⁽⁵⁾であると言われ、VI型の結晶だけを形成する工業的な調温処理操作の方法はいまだ示されていない。

調温処理操作の本質的な問題として最適な種晶の量もこれまで論議されてきている。この検討には、結晶化にともなう融液油脂比率の低下で生じる粘度上昇の測定⁽⁴⁾、カカオ脂の安定型の結晶の削り粉を種晶としてチョコレートに添加混合するシーディング (seeding) で調製した製品の物理的性質の比較⁽⁵⁻⁷⁾、あるいは、熱分析でのエンタルピー測定やパルスNMRでのSFC測定⁽⁸⁾等が行われ、間接的に種晶の量の推定がなされた。こうした研究で報告された最適な結晶量は、少ないもので0.5%⁽⁶⁾、多いものでは5%⁽³⁾にも達しており、いまだに結論を得ていない。これは、これまでの研究が必ずしも適切でないことを示すものである。また、結晶の量の問題では、必然的に結晶のサイズ⁽⁹⁾や、その数量の問題も論議されねばならないが、この点に関しては、その研究の困難さのため、実質的な検討はほとんどなされていなかった。

以上の観点から、固化過程におけるカカオ脂の結晶化挙動をより直接的に解析し、その機構を結晶構造学的に解明することは、チョコレートの結晶化の本質的な理解を深め、チョコレートの品質向上と同時に、新たな生産技術の開発という点で意義のあることなので、後述する方法により検討をおこなった。

第2節 実験方法

2.1 試料

試料として、精製カカオ脂を用いた (ヨウ素価 35.5, けん化価 193.4, 酸

価 1.60)。後述する高速液体クロマトグラフィー（HPLC）での試料のトリグリセライド分析結果を図1-1 に示した。その結果は、主要成分のPOP(1,3-dipalmitoyl-2-oleoylglycerol)が17.0 wt.%、POS(1-palmitoyl-2-oleoyl-3-stearoylglycerol)が36.5 wt.%、そして、SOS(1,3-distearoyl-2-oleoylglycerol)が26.0 wt.% であり、これらで全体の79.5 % を占めた。これ

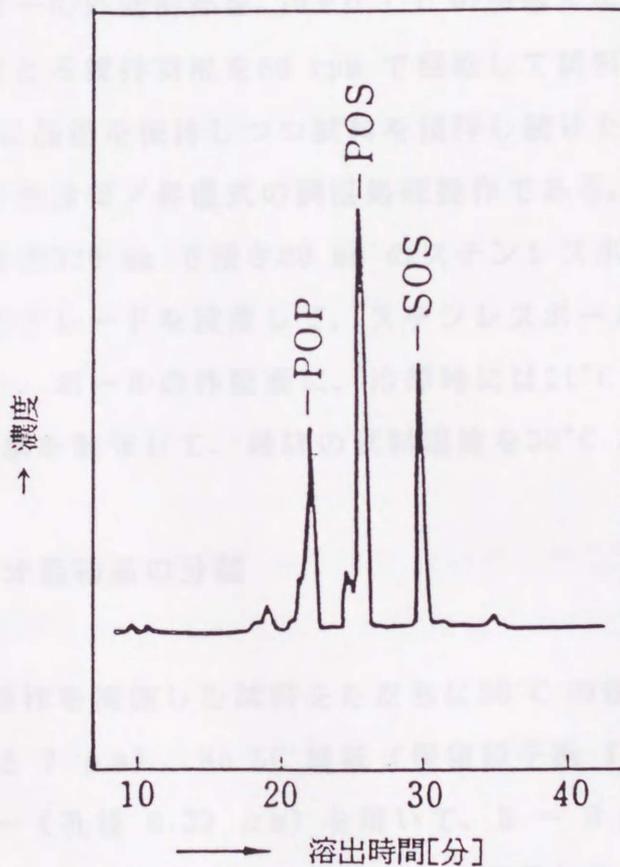


図1-1 試料カカオ脂のHPLC溶出パターン

以外は、S O O (1-stearoyl-2,3-dioleoylglycerol) や P O O (1-palmitoyl-2,3-dioleoylglycerol) 等の融点の低い液状脂成分がほとんどであった。

2.2 調温処理操作 (テンパリング)

試料カカオ脂の調温処理操作は、二つの方法で行った。

一つは、単純冷却による調温処理操作である。60°C に溶融したカカオ脂を、開口部直径80 mm で 500 mL 容量のステンレスビーカーに200 g 移しとり、ただちにビーカーの外壁面部を 29±0.1°C の恒温水に試料液面の深さまで浸し、内壁面をかきとる攪拌羽根を60 rpm で回転して試料を29°C まで冷却し、つづいて、29°C に品温を保持しつつ試料を攪拌し続けた。

もう一つは急冷却/昇温式の調温処理操作である。60°C に溶融したカカオ脂を上開口部直径220 mm で深さ80 mm のステンレスボールに450 g とり、内壁をかきとる片刃ブレードを設置して、ステンレスボールを44 rpm で回転させつつ試料を攪拌し、ボールの外壁面に、冷却時には21°C の冷水を、また、昇温時には36°C の温水を散布して、最終の試料温度を30°C とした。

2.3 カカオ脂結晶の分離

調温処理操作を実施した試料をただちに30°C の恒温室に移し、No 5A 濾紙 (保留粒子径 7 μm)、No 5C 濾紙 (保留粒子径 1 μm)、および、メンブランフィルター (孔径 0.22 μm) を用いて、5 ~ 8 mL の試料を吸引濾過し、カカオ脂中に形成した結晶を分離してこれを秤量した。

一方、完全に融解したカカオ脂を同様に吸引濾過して、濾紙へのカカオ脂の吸着量を秤量してブランクとした。

2.4 カカオ脂結晶の多形の同定

濾紙上に分離したカカオ脂結晶の多形は、X線回折 (Cu-K α ; $\lambda = 0.1542$ nm) および示差熱分析 (DSC) で同定した。分離したカカオ脂結晶を、濾過処理後、ただちに濾紙ごと氷で冷却し、分析を実施するまで冷凍庫 (-20°C) に保管しておいた。なお、DSC分析は、サンプル量を1 ~ 1.5 mg とし、昇温速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で行った。

2.5 トリグリセライド組成の分析

試料カカオ脂、および、分離したカカオ結晶のトリグリセライド組成分析を HPLC で行った。HPLC は ODS カラム (Lichrosorb RP-18; $5\ \mu\text{m}$, $4.6\ \text{mm}\phi \times 250\ \text{mm}$) を使用し、移動層の溶媒としてアセトン/アセトニトリル = 73/23 を $1\ \text{mL}/\text{min}$ の流量で流し、示差屈折計で検出した。

2.5 カカオ脂の冷却固化条件

調温処理操作したカカオ脂、あるいは、調温処理操作の後の濾過処理したカカオ脂を、厚さ $0.3\ \text{mm}$ の塩化ビニール樹脂製の成形型 (低部 $21 \times 36\ \text{mm}$, 深さ $6\ \text{mm}$, 側面斜度 10°) に $3.5 \sim 4\ \text{g}$ を充填し、 20°C の恒温槽で $20 \sim 30$ 分間冷却し、カカオ脂の固化での離型性、および、ファットブルームの発現の有無を観察した。

以上の実験プロセスをまとめ図1-2 に示した。

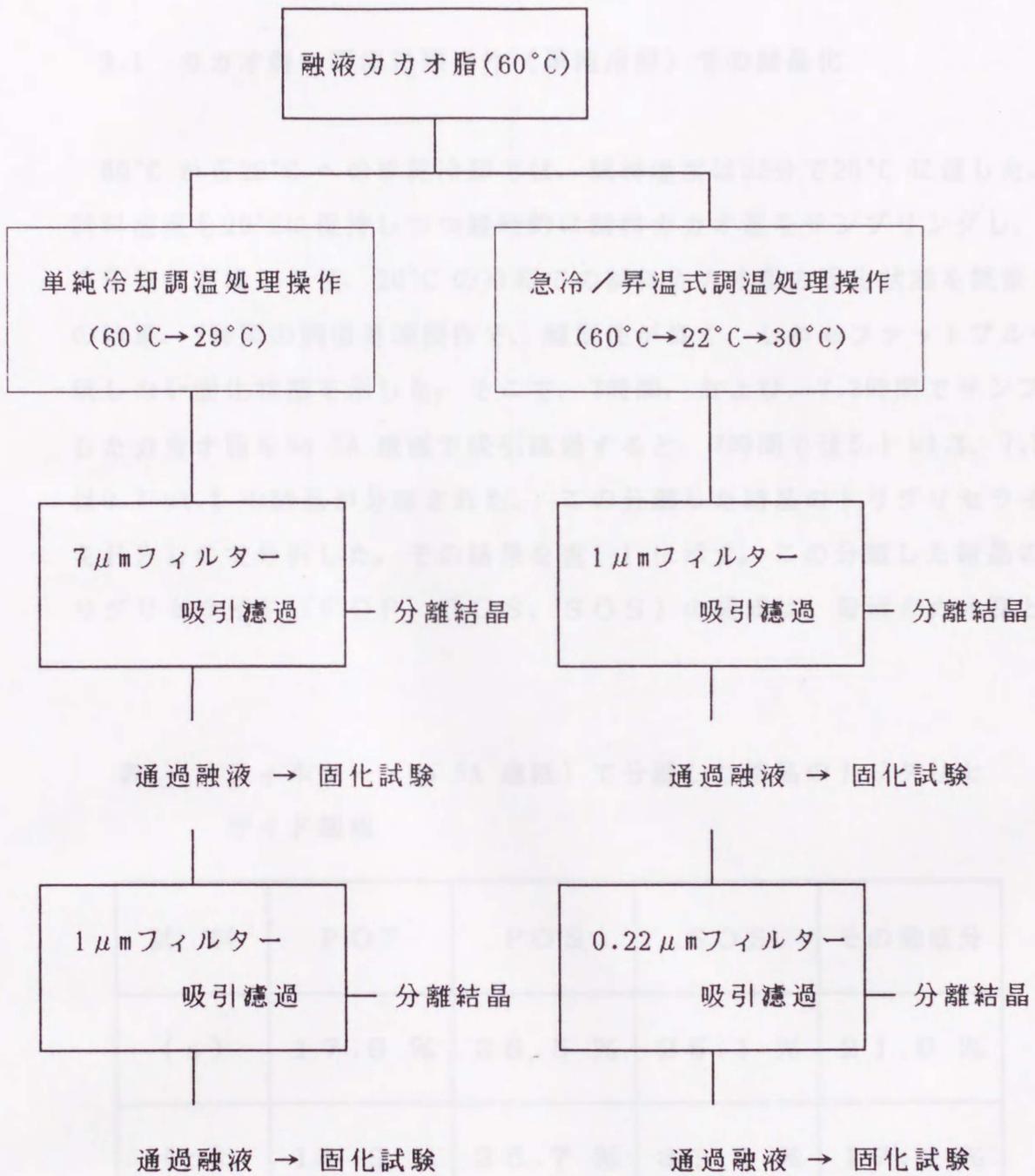


図1-2 調温処理操作で形成したカカオ脂結晶の分離法の概略

第3節 実験結果

3.1 カカオ脂の調温処理操作（単純冷却）での結晶化

60°C から29°C への単純冷却では、試料温度は25分で29°C に達した。以後、試料温度を29°Cに保持しつつ経時的に試料カカオ脂をサンプリングし、これを成形型に充填した後、20°C の冷却での試料カカオ脂の固化状態を観察した。その結果、7時間の調温処理操作で、離型性が良く、しかもファットブルームを発現しない固化状態を示した。そこで、7時間、および、7.3時間でサンプリングしたカカオ脂をNo 5A 濾紙で吸引濾過すると、7時間では5.1 wt.%、7.3時間では9.7 wt.% の結晶が分離された。この分離した結晶のトリグリセライド組成をHPLCで分析した。その結果を表1-1 に示す。この分離した結晶の主要トリグリセライド（POP, POS, SOS）の組成は、母液カカオ脂とほとんど

表1-1 フィルター（No 5A 濾紙）で分離した結晶のトリグリセライド組成

試料	POP	POS	SOS	その他成分
(a)	17.6 %	36.5 %	25.1 %	21.0 %
(b)	15.9 %	35.7 %	31.2 %	17.2 %

(a): 単純冷却（60°C→29°C）での調温処理操作で形成した結晶

(b): 急冷／昇温（60°C→22°C→30°C）での調温処理操作で形成した結晶

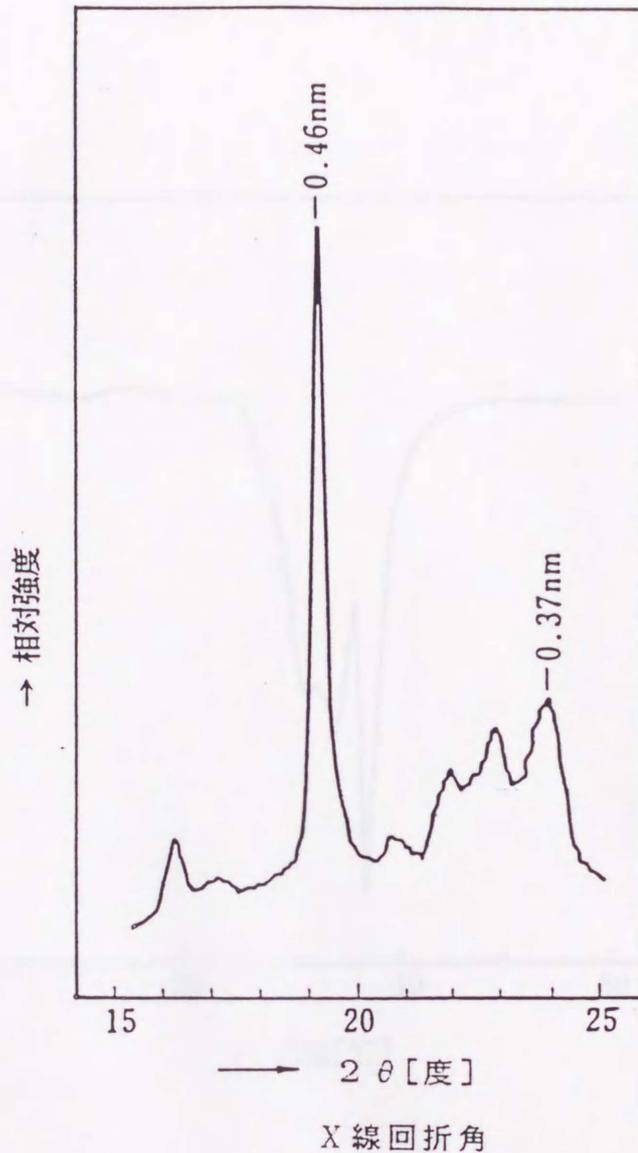


図1-3 単純冷却（60°C→29°C）での調温処理操作で
形成したカカオ脂結晶のX線回折パターン

ど変わらなかった。一方、分離結晶のX線回折パターンを図1-3に示した。この結晶の短面間隔はWilleとLuttonの分類⁽¹⁰⁾でのVI型とほとんど同じである。しかし、DSC分析では図1-4に示した結果となり、36.9°Cに最大の急熱ピークと、34.5°C、および、31.8°Cに小さな急熱ピークを示しているため、V型とVI型の多形が混在していることが分かった。

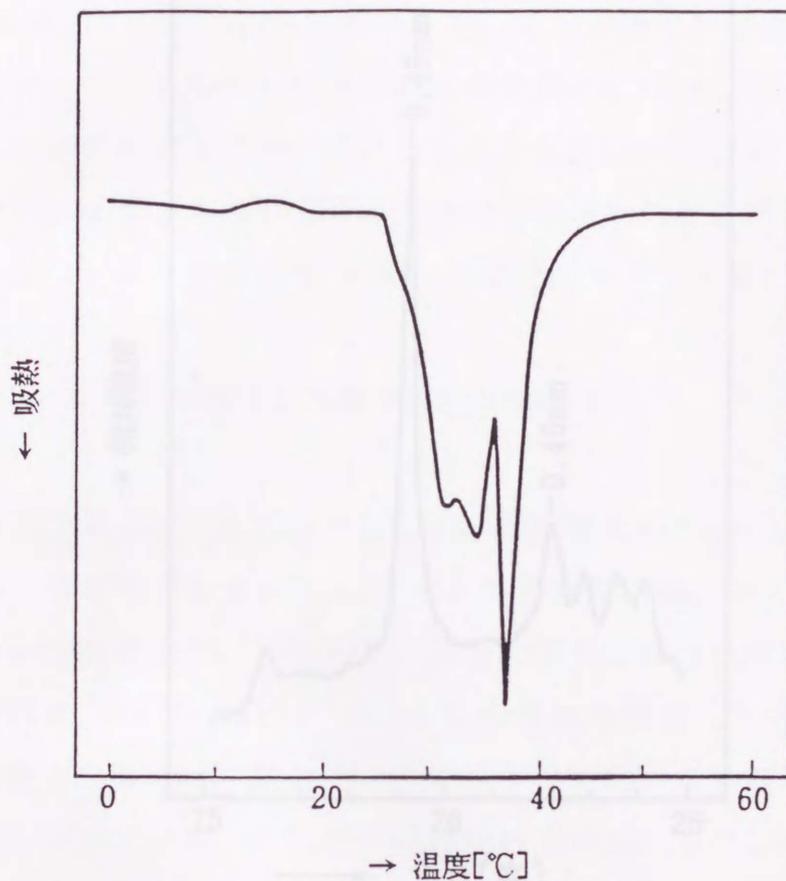


図1-4 単純冷却（60°C→29°C）の調温処理操作で形成した
カカオ脂結晶の示差熱分析での融解ピーク

3.2 急冷／昇温式の調温処理操作によるカカオ脂の結晶化

工場規模で実施されている調温処理操作装置の条件に類似した急冷却／昇温式の調温処理操作を行った。60°Cの融解カカオ脂を急冷却し、試料温度を22

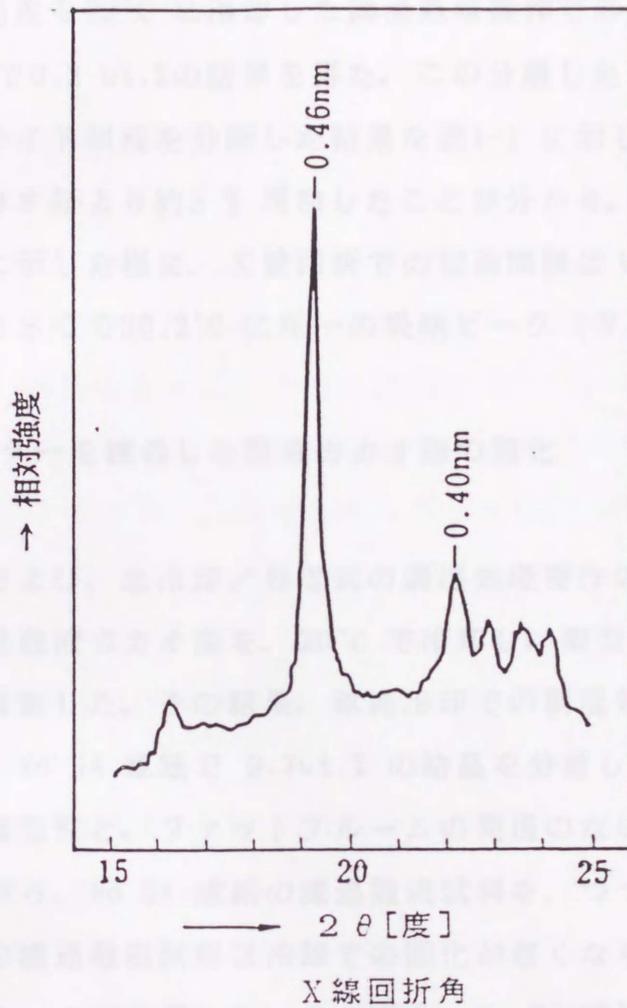


図1-5 急冷/昇温 (60°C→22°C→30°C) 式の調温処理操作で形成したカカオ脂結晶のX線回折パターン

°C、または、22.5°Cとし、続いて試料温度を30°Cまで上昇させた。いずれの場合も、調温処理操作は数分以内で完了した。そして、調温処理操作を行ったカカオ脂は、20°Cの冷却で、離型性が良く、しかも、ファットブルームを発現しない良好な固化状態を示した。

一方、試料温度を22°Cに冷却した調温処理操作で形成した結晶の量は、No 5C 濾紙の濾過で0.2 wt.%の結果を得た。この分離した結晶について、HPLCでトリグリセライド組成を分析した結果を表1-1に示した。この結晶はSOSの量が母液カカオ脂より約5%増加したことが分かる。さらに、この結晶の多形は、図1-5に示した様に、X線回折での短面間隔はV型に一致した。そして、この結晶は、DSCで30.2°Cに唯一の吸熱ピーク（V型）を示した。

3.3 フィルターを濾過した融液カカオ脂の固化

単純冷却、および、急冷却/昇温式の調温処理操作の後、フィルターで結晶を分離した濾過融液カカオ脂を、20°Cで冷却し、離型性とファットブルームの発現の有無を観察した。その結果、単純冷却での調温処理操作を行った試料カカオ脂の場合、No 5A 濾紙で9.7wt.%の結晶を分離した後の濾過融液試料は、冷却で良好な離型性と、ファットブルームの発現のない良好な固化状態を示した。しかしながら、No 5A 濾紙の濾過融液試料を、つづいてNo 5C 濾紙で濾過した場合、その濾過融液試料は冷却での固化が遅くなり、離型性も悪く、しかもファットブルームが発現した。この場合、No 5C 濾紙上に分離された結晶は非常に少なかった。

一方、急冷/昇温式の調温処理操作の試料カカオ脂の場合は、No 5C 濾紙で0.2 wt.%の結晶を分離した後の濾過融液試料は、冷却で良好な離型性と、ファットブルームが発現しない固化状態を示したが、この濾過融液試料を、つづいてメンブランフィルター（孔径0.22 μm）で濾過した時、その濾過融液試料は、冷却での固化が非常に遅くなり、型から剝離せず、激しくファットブルームを発現した。この場合も、メンブランフィルター上に分離された結晶は非常に少なかった。

第4節 考察

4.1 固化条件による結晶型の転移

単純冷却（29°C）の調温処理操作の場合は、安定型（融点が29°C以上）であるV型、および、VI型の結晶の発生が見られた。融液からの結晶成長では、結晶核、および、結晶成長が過冷却度に比例する⁽¹¹⁾。この冷却温度（29°C）の条件は、過冷却度の点ではVI型の結晶の発生が優位な条件である。しかし、V型の方がVI型より結晶化の活性化エネルギーが低いので、V型の結晶発生も同時に進行する。さらに、この温度ではV型からVI型への転移は遅い⁽¹⁰⁾ので、結果としてV型、および、VI型の多形が混在したと考えられる。この現象はトリパルミチン(1,2,3-tripalmitoylglycerol)のβ'型、および、β型の結晶化挙動と同様である⁽¹²⁾。

一方、急冷却/昇温式の調温処理操作の場合は、これが融液媒介転移を含む結晶の形成過程であると考えられる。すなわち、まず、22.5°C、あるいは、22°Cの冷却でIII型、あるいは、IV型の結晶が析出し、ひきつづく30°Cまでの昇温過程で、それら不安定型の結晶が融解すると同時にこれがV型で再結晶した。例えば、この現象はカカオ脂の主成分のトリグリセライドで観察されている。古谷野らは高純度のPOPの固化速度を解析し、α型の融解後、低温側ではγ型が、高温側ではpseudo-β'型が再固化することを見いだした⁽¹³⁾。佐藤らは、トリパルミチンのα型→β'型についても同様の現象を詳細に検討し、融液媒介転移と定義している⁽¹²⁾。

チョコレートの工業的な調温処理操作では、生産性を上げるため、20°C程度の冷却水を調温処理操作装置の冷却部に循環してチョコレートを急冷却し、融液油脂の一部を結晶化する。続いて、加熱部に33°C程度の温水を循環して最終的にチョコレートの温度を29～30°Cにする。この過程では、III型ないしIV型からV型の多形への融液媒介転移が生じている可能性が高い。

4.2 固化条件によるトリグリセライド組成、および、結晶量の変化

単純冷却の調温処理操作で生じた結晶のトリグリセライド組成が母液カカオ脂とほとんど同じであるのに対し、急冷/昇温式の調温処理操作で生じた結晶の場合は、SOSが増加したトリグリセライド組成となっていた。この理由は、過冷却度の効果に起因するものと考えられる。急冷/昇温式の調温処理操作で

表1-2 二通りの調温処理操作条件で形成したカカオ脂結晶の量、サイズ、および、カカオ脂の固化状態

	単純冷却式調温処理操作 (60°C→29°C)			急冷却/昇温式調温処理操作 (60°C→22.5°C→30°C)		
	>7 μm	<7 μm	<1 μm	>1 μm	<1 μm	<0.22 μm
カカオ脂結晶の大きさの区分	>7 μm	<7 μm	<1 μm	>1 μm	<1 μm	<0.22 μm
肉眼観察での結晶の存在判定結果	有り	有り	無し	有り	有り	無し
結晶量	9.7 %	n.i.	-	0.2 %	n.i.	-
固化した際のブルームの発現の有無	無し	無し	発現	無し	無し	発現

* n.i.: 非常に微量で定量できなかった

の22 ~ 22.5°C への急冷却は、過冷却度が大きく結晶化が速く進行する条件である。この場合、より融点の高いトリグリセライド成分が結晶化しやすく融点の低い方が結晶から分離されやすくなるため、SOSが増加したトリグリセライド組成になる。一方、過冷却度があまり大きくなり、結晶化がゆっくり進行する29°Cの単純冷却の調温処理操作条件では、もともと混晶（固溶体）を形成する相溶性の良いカカオ脂のトリグリセライド組成⁽¹⁴⁾が、そのままの組成で結晶になったものと考えられる。

ところで、ManningとDimick⁽¹⁵⁾は、28°C→32.5°C→28°C→32.5°C、および、30°C→32.5°C→30°C→32.5°Cの繰り返し降温昇温の操作を実施したカカオ脂を、フィルター付きの遠沈管で遠心分離し、フィルターを通過した融液部のトリグリセライド組成の分析を行っている。ManningとDimickの結果は、以上の操作で、濾過融液に液状脂成分が増加し、その中のSOS成分が減少したことから、逆に、結晶中にSOSが増加していることを推定している。

結晶の量については、表1-2に示す様に、29°Cの単純冷却での調温処理操作（7.3時間）では、No 5A濾紙で7 μm以上の結晶が9.7 wt.%分離された。一方、60°C→22.5°C→30°Cの急冷/昇温式の調温処理操作では、No 5C濾紙で1 μm以上の結晶が0.2 wt.%得られた。そして、No 5A、および、No 5C濾紙の濾過融液は、ブルームの発現のない良好な固化状態を示した。しかしながら、これら濾過融液中から採取された結晶の量は非常に少なく、その物理的、化学的な性質を検討することはできなかった。

さらに、単純冷却（29°C）の調温処理操作の場合のNo 5A濾紙濾過融液をつづいてNo 5C濾紙で濾過した。この場合、濾過融液は20°Cの冷却で固化速度が遅く、しかもファットブルームを発現した。また、急冷/昇温式の調温処理操作した試料の場合、No 5C濾紙の濾過融液を、つづいて、メンブランフィルター（孔径 0.22 μm）で濾過すると濾過融液は固化速度が遅く、かつ、ファットブルームを発現した。そして、これらの濾過融液中には結晶の存在が確認できなかった。単純冷却（29°C）の調温処理操作では7 ~ 1 μmの範囲に、急冷/

昇温式の調温処理操作では $1 \sim 0.22 \mu\text{m}$ の範囲に存在した非常に少量の結晶がカカオ脂をファットブルームの発現のない固化状態にできたことは、種結晶の数量の問題もカカオ脂の固化を規定する重要な要因となることを示唆している。

ところで、調温処理操作で形成される結晶の量は $5\%^{(3)} \sim 0.5\%^{(6)}$ が適性値であると報告されている。しかし、この数値は緒言でも言及したように間接的な検討方法での推定値であり信頼性に欠ける。しかし、研究者の間で生じた数値の差は、一方で、調温処理操作条件、固化条件、あるいは、カカオ脂のトリグリセライド組成の差などの要因で結晶の適性量は当然変化することも示していると考えられる。

第5節 まとめ

カカオ脂の融液状態からの固化挙動を二つの調温処理操作、すなわち、単純冷却($60^\circ\text{C} \rightarrow 29^\circ\text{C}$)と急冷却/昇温($60^\circ\text{C} \rightarrow 22^\circ\text{C} \rightarrow 30^\circ\text{C}$)で試験した。

その結果、単純冷却の調温処理操作ではV型とVI型の多形が混在した結晶が分離された。ところが、急冷却/昇温式の調温処理操作で形成した結晶は、V型だけの多形を示した。

さらに、これら結晶を各種フィルターで分離し、結晶の量とフィルター濾過融液試料の冷却での固化状態を検討した。単純冷却の調温処理操作をした試料の場合は、 $1 \mu\text{m}$ のフィルターの濾過融液カカオ脂が冷却固化でファットブルームを発現したが、急冷却/昇温式の調温処理操作の場合は、濾過融液カカオ脂がファットブルームを発現した固化状態となったのは、 $0.22 \mu\text{m}$ のフィルターでの濾過後であった。

また、調温処理操作で形成された結晶の主要トリグリセライド組成は、単純冷却の調温処理操作の場合、母液カカオ脂とほとんど同じ組成を示したのに対し、急冷却/昇温式の調温処理操作の場合は高融点画分のSOSが増加した組

成であった。

文献

- 1) C.O. Chichester, E.M. Mark, B.S. Schweigert,
“Advances in Food Research Vol. 31” ,
Academic Press Inc., New York (1987), p. 308-313
- 2) L.R. Cook, E.H. Meursing,
“Chocolate Production and Use” ,
Harcourt Brace Jovanovich, New York (1982), p. 401-423
- 3) G.G. Jewell,
35th P.M.C.A. Production Conference. (1981), p. 63
- 4) W. Duck,
Manufacturing Confectioner, 38, (July) 9 (1958)
- 5) J.W. DuRoss, W.H. Knighty,
Manufacturing Confectioner, 45, (July) 50 (1965)
- 6) L.B. Campbell, P.G. Keeney,
Food Technology, 22, 1150 (1968)
- 7) A.K. Hettick,
Manufacturing Confectioner, 46, (June) 29 (1966)
- 8) G. Ziegleder, K. Becker, M. Baumann, O. Rosskopf,
Zucker- und Süsswaren Wirtschaft, 41, 238 (1988)
- 9) D.A. Cruickshank, G.G. Jewell,
B.F.M.I.R.A. Research Reports, No.256, (1977), P. 1
- 10) R.L. Wille, E.S. Lutton,
J. Am. Oil Chem. Soc., 43, 491 (1966)

11) 岡田正和,

“分子性結晶” 幸書房 (1975), p. 30-110

12) K. Sato, T. Kuroda,

J. Am. Oil Chem. Soc., 64, 124 (1987)

13) T. Koyano, I. Hachiya, T. Arishima, N. Sagi, K. Sato,

J. Am. Oil Chem. Soc., 66, 675 (1989)

14) R.E. Timms,

Pro. Lipid Res., 23, 1 (1984)

15) D.M. Manning, P.S. Dimick,

38th P.M.C.A. Production Conference, (1984), p. 29

型性は一層・より安定な性質が向上する。したがって、これは、製品の品質と保存性を許容範囲内にすることを目的とするものである。

ところで、製造過程全体を全め、チョコレート中の水分量は、常に、チョコレート中の水分が溶解しない温度範囲(30-31°C)で保持するので、技術者から生産工程と考慮してよい。この温度はチョコレート中の水分、および、可能な安定型の結晶が形成しうる温度であり、最もよくない温度の範囲で保持された状態でチョコレート中の水分が結晶化が進行してチョコレートの水分が上昇してしまう。結晶上昇は原料メーカーの責任の範囲でチョコレートの水分は原料メーカーの責任の範囲でなくなる。さらに、水分はたい場合にも、乾燥装置のノズルから出る水分の量も引き起こす。それ故、製造過程全体の水分量の結晶化の制御は、工程全体の観点から、重要な問題である。

一方、保持下での結晶化の速度の制御は、製造過程全体の結晶化プロセスの効率にもつながる。保持を伴う製造下での結晶化は温度だけでなく、保持雰囲気にも大きく影響されることも報告されている¹¹⁾。

1) 参照: 吉澤野重夫, 糖菓技術,

糖化学, 21, 117 (1989)

第2章 チョコレート融液の粘度変化と結晶化素過程

第1節 緒言

チョコレートの子備結晶化工程はカカオ脂の多形制御を行なう目的でカカオ脂中に安定型の種晶を調温処理操作で形成するものである。この種晶が冷却工程でのカカオ脂の固化速度を促進し、しかも、カカオ脂をファットブルームの発現のない安定型（V型）の多形で固化する。そして、製品の成形型からの離型性は良くなりする製造適性が向上する。したがって、これは、製品の品質と保存性を好適なレベルにするものである。

ところで、調温処理操作を含め、チョコレートの成形工程は、常に、チョコレートを種晶が融解しない温度範囲（30～31℃）で保持するので、攪拌を伴う冷却工程と考えて良い。この温度はカカオ脂のV型、および、VI型の安定型の結晶が形成しうる温度であり、望ましくない種晶の量ではこの保温攪拌中にカカオ脂の結晶化が進行してチョコレートの粘度が上昇してしまう。粘度上昇は攪拌モーターの負荷の急増やチョコレートの定量充填装置の精度の低下原因となる。さらに、はなはだしい場合には、充填装置のノズルのつまり等の障害をも引き起こす。それ故、調温処理操作後のカカオ脂の結晶化の挙動は、工程管理の観点から、重要な問題である。

一方、攪拌下での結晶化の挙動の解析は、調温処理操作での結晶化プロセスの理解にもつながる。攪拌を伴う過冷却下での結晶化は温度だけでなく、攪拌エネルギーにも複雑に影響されることも報告されている⁽¹⁾。

*) 蜂屋 巖，古谷野哲夫，佐藤清隆，
油化学，37，613（1988）

一般に、油脂の結晶化プロセスの測定には結晶の複屈折性を利用した偏光光線での観察や⁽²⁾、結晶の光散乱での濁度を測定する光学的な方法が用いられる。ただし、この方法は結晶化の初期を検出するにはすぐれているが、結晶の量の増加で光透過性を失うので結晶化の進んだ段階での測定はできなくなる。また、チョコレートはカカオマスや砂糖の固体粒子が分散していて不透明なため結晶化を光学的に測定することは不可能であり、代わりに、粘度変化で検知する方法が用いられる⁽³⁾。 Duck⁽⁴⁾ は Tempering Kettle Viscometer を製作し、これで調温処理操作したチョコレートの粘度を測定して、調温処理操作で形成するカカオ脂の結晶の量を研究した。その後、粘度の測定機の改良も進み、Brabender Viscometer⁽⁵⁾ や、Brabender Thermorheograph⁽⁶⁾ での検討も行われている。

本研究では、カカオ脂の結晶化の現象を解明する目的で迅速なデータ解析機能を有する粘度測定装置を開発した。そして、新たに開発した粘度測定装置の性能を確認し、本装置でカカオ脂、および、チョコレートの結晶化素過程と粘度変化との関係を明らかにした。

第2節 回転式粘度測定装置の開発

本研究で開発した粘度測定装置は、試料の調温処理操作を行う回転式粘度計と、試料の温度、および、粘度データを連続的に記録し、C.R.T. に温度-粘度チャートとして表示する、データ解析部のコンピュータとで構成されている。図2-1 に回転式粘度計の構造を示す。

試料の調温処理操作は、温度センサーを有するジャケット付きステンレスビーカー (83 mmφ × 111 mm) に一定温度の水を循環して行う。攪拌用の羽根は幅 11 mm の2枚のブレードで、ビーカー内面、および、底面とのクリアランスを 0.5 mm にしてある。攪拌羽根は駆動用モーター (100 V, 25 W) にタイミングベ

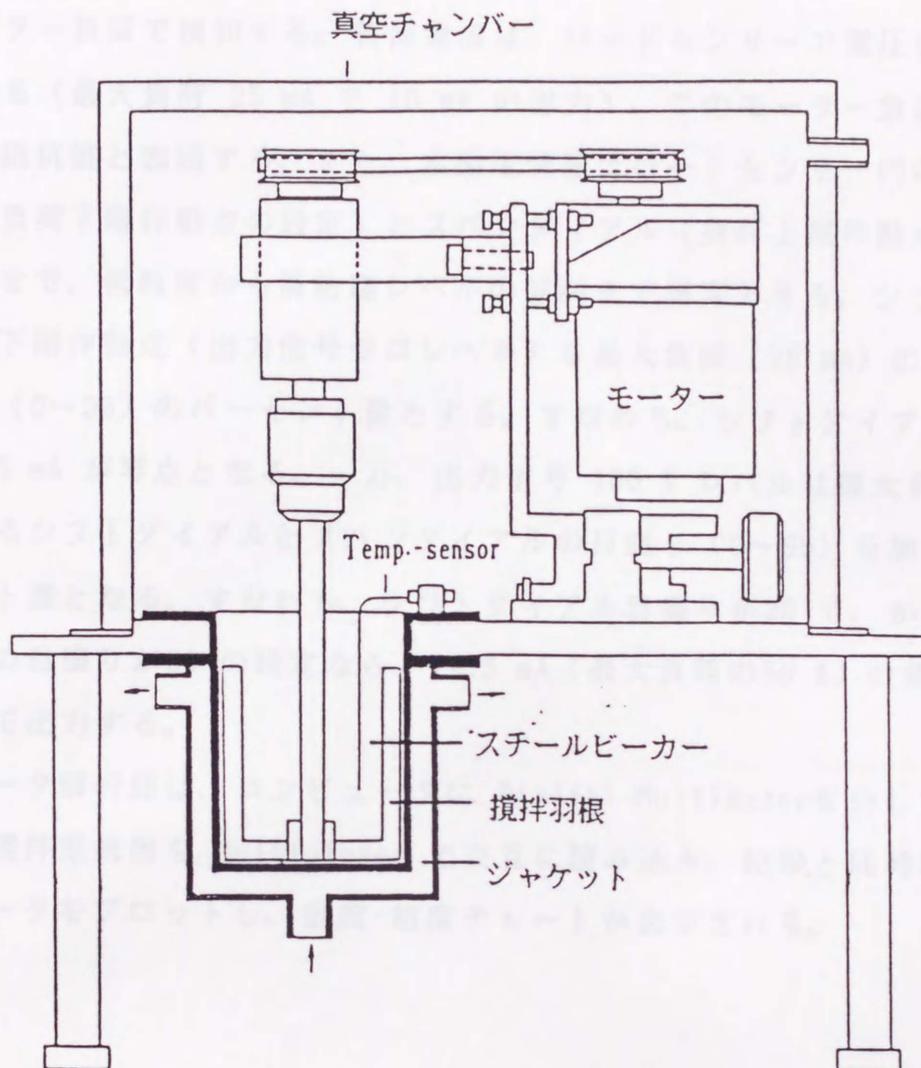


図2-1 回転式粘度計

本機の回転式粘度計は、定速によるジョブレードのせん断速度測定に用いられている
 回転粘度計とで、粘度校正用標準溶液の粘度を測定し、校正係数(η)と内径
 (センチメートル)との相関関係を算出した。校正校正用標準溶液の粘度は
 ルトを介して連結されて、200 rpm までの範囲内で定速の回転数が維持されて
 いる。また、この粘度計は透明な厚さ20mm のアクリル樹脂製のチャンバーを備
 え、試料を減圧下で攪拌する機能も有している。試料の粘度は、定速攪拌での

モーター負荷で検知する。負荷電流は、ロードセンサーで電圧に変換して出力される（最大負荷 25 mA で 10 mV の出力）。このモーター負荷出力を、以下、攪拌抵抗値と表現する。また、本測定装置はロードセンサー内のシフトダイヤル（負荷下限作動点の設定）とスパンダイヤル（負荷上限作動点の設定）との組合せで、低粘度から高粘度レベルの試料まで測定できる。シフトダイヤルは負荷下限作動点（出力信号ゼロレベル）を最大負荷（25 mA）のダイヤル目盛り表示（0～99）のパーセント量とする。すなわち、シフトダイヤル目盛りが 20 なら 5 mA が零点となる。一方、出力信号 100 % レベルは最大負荷（25 mA）に対するシフトダイヤルとスパンダイヤルの目盛り（0～99）を加算した値のパーセント量となる。すなわち、シフトダイヤル目盛りが 20 で、かつ、スパンダイヤルの目盛りが 30 の設定なら、12.5 mA（最大負荷の 50 %）の負荷を 100 % レベルで出力する。

データ解析部は、コンピュータに Digital Multimeter を介して、温度、および、攪拌抵抗値を Multiplexer で交互に読み込み、記録と同時に、C.R.T. にデータをプロットし、温度-粘度チャートが表示される。

第 3 節 実験結果と考察

3.1 攪拌抵抗値と粘度との相関

本法の回転式粘度計と、従来よりチョコレート粘度測定に用いられている B 型粘度計とで、粘度校正用標準液の粘度を測定し、攪拌抵抗値（mV）と粘度（センチポイズ：cP）との相関関係を検討した。粘度校正用標準液の粘度は、あらかじめ、工業技術院計量研究所において JIS Z 8809-1978 に基づき、次の通り検定された。

14.62 Pa.s. (20.00°C), 5.615 Pa.s. (30.00°C), 2.394 Pa.s. (40.00°C)

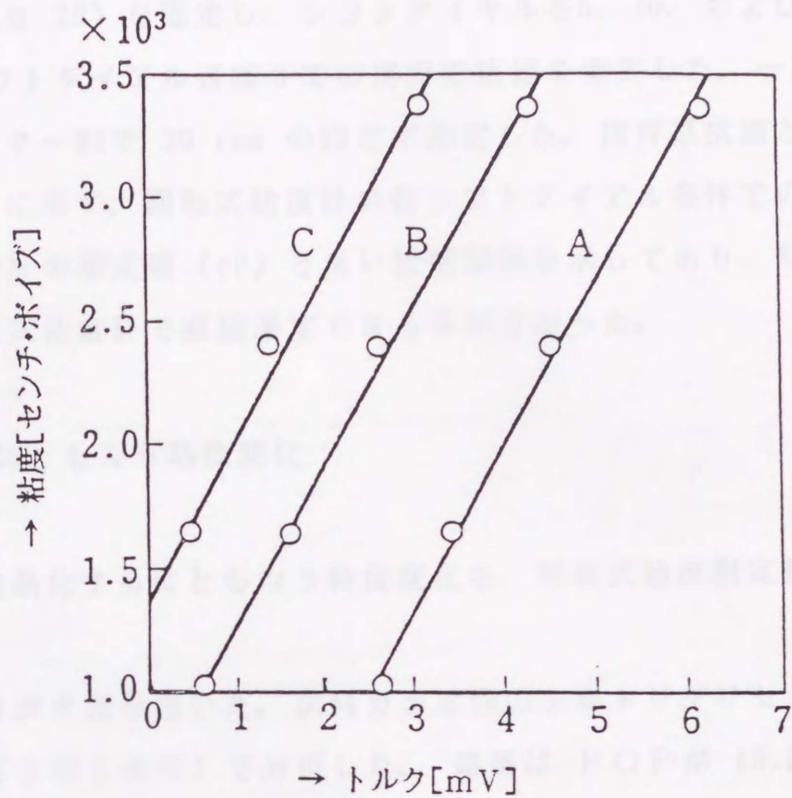


図2-2 粘度校正用標準液を試料とした回転式粘度計での測定トルク (mV) とB型粘度計の粘度 (センチ・ポイズ) との関係

回転粘度計測定条件:

A; スパンダイアル25目盛り、シフトダイアル 5目盛り。

C; スパンダイアル25目盛り、シフトダイアル10目盛り。

A; スパンダイアル25目盛り、シフトダイアル13目盛り。

回転式粘度計では、粘度校正用標準液 300 g を、各温度で、126 rpm で攪拌し、スパンダイヤル（目盛り 25）を固定し、シフトダイヤルを5、10、および、13 目盛りとし、各々のシフトダイヤル目盛りでの攪拌抵抗値を測定した。一方、B型粘度計の場合は、ローター#4で 20 rpm の設定で測定した。攪拌抵抗値と粘度測定値の関係を図2-2 に示す。回転式粘度計の各シフトダイヤル条件での測定値（mV）は、B型粘度計の測定値（cP）と良い比例関係を示しており、粘度変化を、本研究での回転式粘度計で直接測定できる事が分かった。

3.2 カカオ脂の結晶化にともなう粘度変化

単純冷却でカカオ脂が結晶化するにともなう粘度変化を、回転式粘度測定装置にて検討した。

カカオ脂は市販の精製カカオ脂を用いた。試料カカオ脂の主要トリグリセライド組成をHPLC（前章と同じ条件）で分析した。結果はPOPが15.8 wt.%、POSが32.7 wt.%、そして、SOSが22.5 wt.%であった。

60°C の溶融カカオ脂 350 g を、126 rpm で攪拌しつつ単純冷却し、スパンダイヤル 10目盛り、および、シフトダイヤル 4 目盛りの設定で攪拌抵抗値を測定した。ちなみに、この測定条件では、攪拌抵抗値の 0.10 mV の変化がカカオ脂の 25.3 cP の粘度変化に相当した。図2-3 に 25.2°C、および、22.0°C の単純冷却での、カカオ脂の経時的な温度と粘度の測定結果を示す。

カカオ脂は、いずれの単純冷却でも、粘度は本質的に三つの異なる段階を経て変化した。はじめは、溶融カカオ脂の温度低下に由来する粘度の上昇を示し 25.2°C では 0.89 mV、22.0°C の場合ではより高い粘度の 1.26 mV の攪拌抵抗値であった。そしてこの粘度レベルはしばらく維持された。これを25.2°C のチャートではIで示した。続いて、この後に、25.2°C の場合は 123分経過から（IIで示した部分）、また、22.0°C の場合には 21分からゆるやかな粘度増加が進行した。最後に、25.2 °C では、攪拌抵抗値が初期レベルより 0.37 mV 上

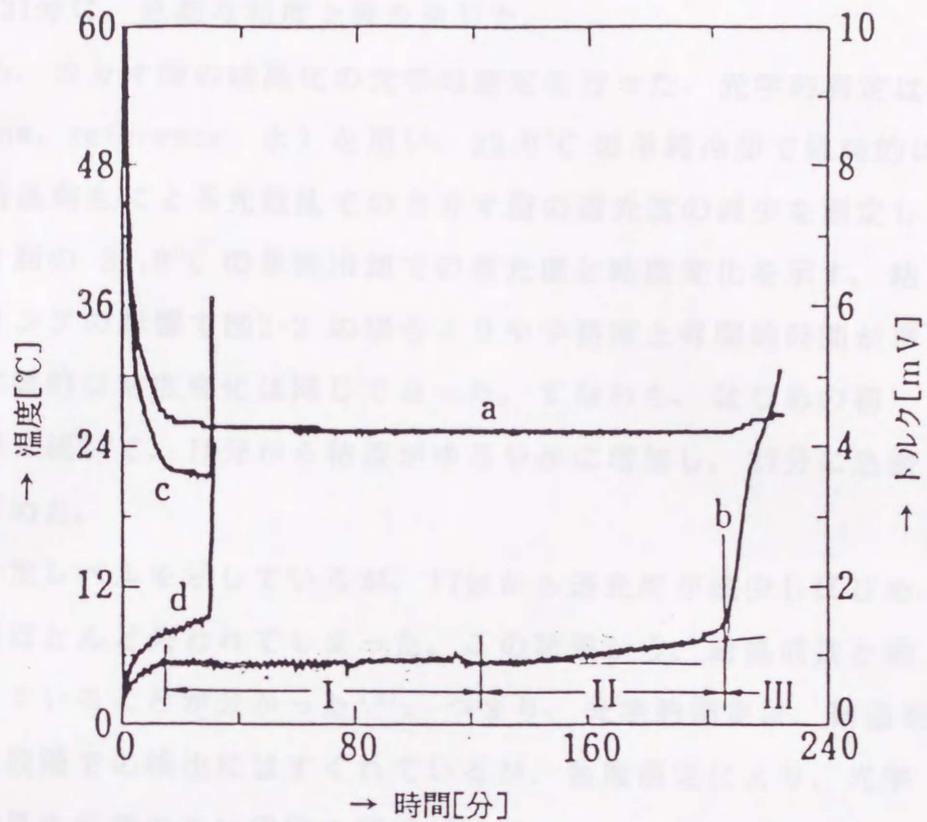


図2-3 単純冷却 ($60.0^{\circ}\text{C} \rightarrow 25.2^{\circ}\text{C}$ または 22.0°C) でのカカオ脂の温度と粘度 (トルク) 変化

- a : 単純冷却条件、 $60.0^{\circ}\text{C} \rightarrow 25.2^{\circ}\text{C}$ でのカカオ脂の温度
- b : 単純冷却条件、 $60.0^{\circ}\text{C} \rightarrow 25.2^{\circ}\text{C}$ でのカカオ脂の粘度
- c : 単純冷却条件、 $60.0^{\circ}\text{C} \rightarrow 22.0^{\circ}\text{C}$ でのカカオ脂の温度
- d : 単純冷却条件、 $60.0^{\circ}\text{C} \rightarrow 22.0^{\circ}\text{C}$ でのカカオ脂の粘度
- I : 粘度がほとんど変化しない段階
- II : 粘度がゆるやかに上昇する段階
- III : 粘度が急激に上昇する段階

昇した206分経過（Ⅲで示した部分）から、また、22.0°C では初期レベルから0.26 mV 上昇した 31分に、急激な粘度上昇を生じた。

一方、比較のため、カカオ脂の結晶化の光学的測定を行った。光学的測定は、濁度計（ $\lambda = 600 \text{ nm}$, reference; 水）を用い、22.0°C の単純冷却で経時的にサンプリングし、結晶発生による光散乱でのカカオ脂の透光度の減少を測定した。図2-4 にカカオ脂の 22.0°C の単純冷却での透光度と粘度変化を示す。粘度変化は、サンプリングの影響で図2-3 の場合よりやや粘度上昇開始時間が早く観察されたが、本質的な粘度変化は同じであった。すなわち、はじめの初期粘度レベルの維持に続いて、19分から粘度がゆるやかに増加し、27分に急激に粘度が上昇しはじめた。

透光度ははじめ一定レベルを示しているが、17分から透光度が減少しはじめ、27分には光透過性がほとんど失われてしまった。この結果から、結晶成長と粘度変化が良く相関していることが分かった⁽³⁾。つまり、光学的測定は、結晶発生量が非常に少ない段階での検出にはすぐれているが、粘度測定により、光学的測定が不可能な結晶生成量の多い段階の解析が可能であることが確かめられた。

3.3 チョコレートの結晶化にともなう粘度変化

カカオ脂より粘度の高いチョコレートを試料にして、結晶化にともなう粘度変化を回転式粘度測定装置で検討した。

試料チョコレートの原料組成は表2-1 に示した。カカオマスは、焙焼カカオ豆をペースト状とした原料で、約 55 % のカカオ脂を含有している。これらの原料を混合し、ローラーミルにて、原料を 25 μm 程度に粉碎した後、コンチング（混合乳化）してチョコレートを作製した。このチョコレートは、通常、ダークチョコレート（ミルク成分が配合されない種類のチョコレート）と称されるタイプのものである。表2-2 に、B型粘度計にてチョコレートの粘度（cP）

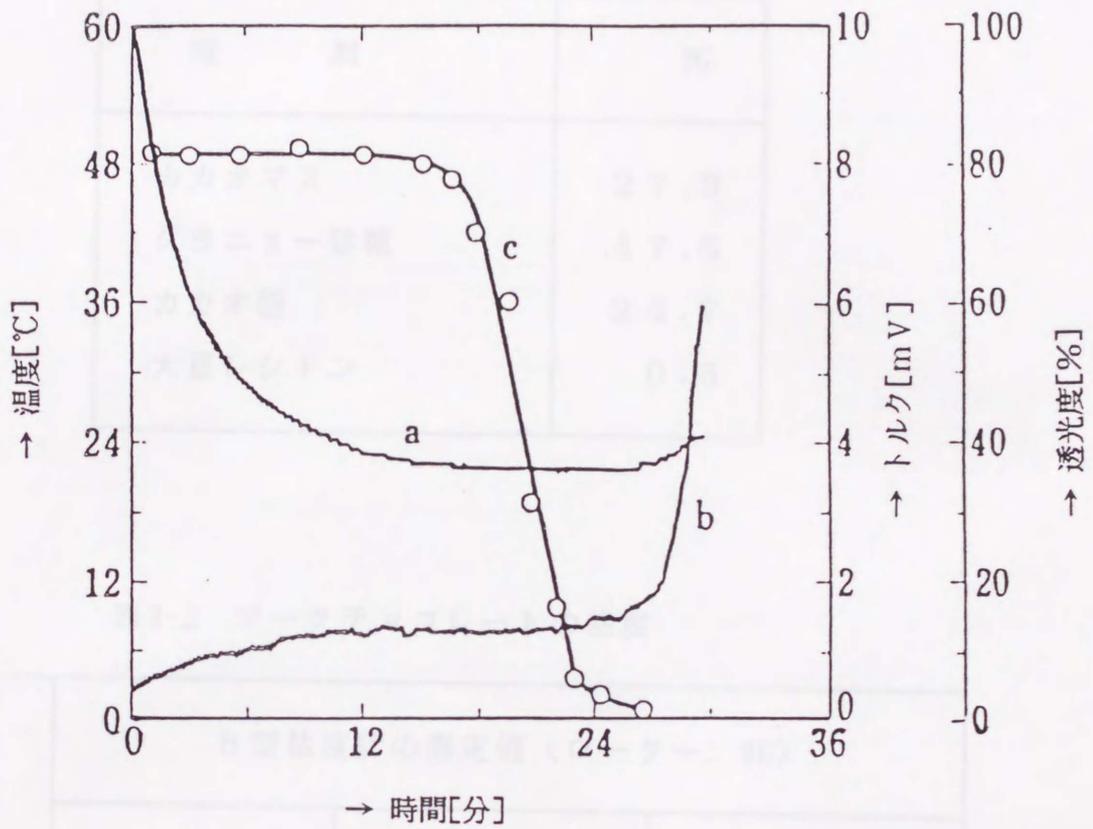


図2-4 単純冷却 (60.0°C→22.0°C) でのカカオ脂の粘度変化と透光度との関係

- a : カカオ脂の温度
- b : カカオ脂の粘度 (トルク)
- c : カカオ脂の透光度

表2-1 ダークチョコレートの原料組成

原 料	%
カカオマス	27.3
グラニュー砂糖	47.5
カカオ脂	24.7
大豆レシチン	0.5

表2-2 ダークチョコレートの粘度

温 度	B型粘度計の測定値 (ローター: #6)		
	20 rpm	10 rpm	4 rpm
40.0 °C	8,000 cP	12,000 cP	23,250 cP
35.0	8,500	12,900	25,250
30.0	9,200	14,000	26,750

を測定した結果を示す。チョコレートは、ローターの回転数が早くなるほど、粘度が低下する、典型的なチキソトロピー現象を示した。

60 °C の溶融チョコレート 400 g を、126 rpm で攪拌し、スパンダイアルを

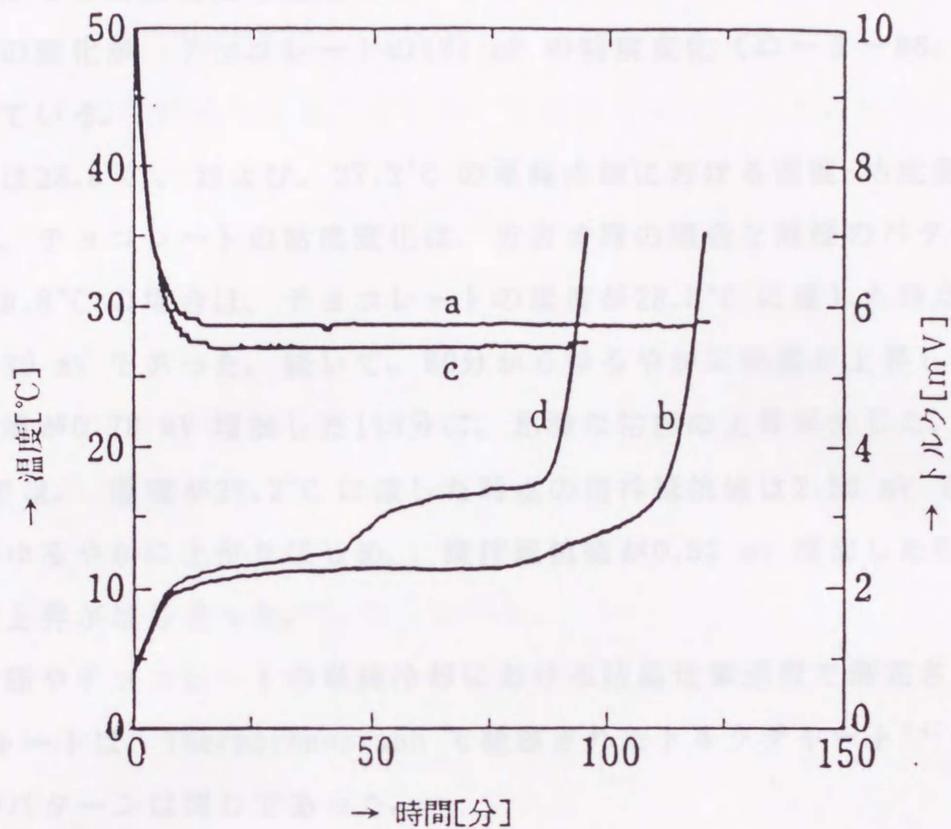


図2-5 単純冷却 (60.0°C→28.8°C または 27.2°C) でのダーク
 チョコレートの温度と粘度 (トルク) 変化

a : 単純冷却条件、60.0°C→28.8°C でのダークチョコレートの温度

b : 単純冷却条件、60.0°C→28.8°C でのダークチョコレートの粘度

c : 単純冷却条件、60.0°C→27.2°C でのダークチョコレートの温度

d : 単純冷却条件、60.0°C→27.2°C でのダークチョコレートの粘度

25 目盛り、シフトダイヤルを 25 目盛りの設定で、28.8°C、および、27.2°C の単純冷却での粘度変化を測定した。ちなみに、この場合は、攪拌抵抗値の 0.10 mV の変化が、チョコレートの 171 cP の粘度変化（ローター#6, 20 rpm）に相当している。

図2-5 は28.8°C、および、27.2°C の単純冷却における温度-粘度測定チャートを示す。チョコレートの粘度変化は、カカオ脂の場合と同様のパターンを示した。28.8°C の場合は、チョコレートの温度が28.8°C に達した時点で攪拌抵抗値は2.30 mV であった。続いて、80分からゆるやかに粘度が上昇しはじめ、攪拌抵抗値が0.78 mV 増加した113分に、急激な粘度の上昇が生じた。一方、27.2°C では、温度が27.2°C に達した時点の攪拌抵抗値は2.53 mV で、44分から粘度がゆるやかに上がりはじめ、攪拌抵抗値が0.92 mV 増加した83分から急激な粘度上昇がはじまった。

カカオ脂やチョコレートの単純冷却における結晶化素過程で測定された温度-粘度チャートは、Thermorheograph で観察されたトルクチャート⁽⁴⁾と基本的に変化のパターンは同じであった。

第4節 まとめ

カカオ脂とチョコレートの結晶化素過程における粘度変化を解析する新しい回転式粘度測定装置を開発した。

この回転式粘度計は試料を調温処理操作する機能を有し、試料の粘度を攪拌抵抗（トルク）で検知して出力する。この出力信号はコンピュータで記録され迅速に解析される。粘度校正用標準液での粘度測定から、この回転式粘度計での検出トルクがB型粘度計での測定粘度と直線的な比例関係を示すことを確認した。

また、カカオ脂とチョコレートの単純冷却における結晶化素過程を粘度で測

定し、3段階の変化を観察した。

第1段階は、冷却温度に達した後、一定の粘度を示した。

第2段階では、初期の結晶核と結晶成長のため、じょじょに粘度が増加し、

第3段階で、急速な結晶化が起こるため、粘度はシャープに上昇した。

文献

- 1) G. Ziegler, K. Becker, M. Baumann, O. Roskopf, Zucker- und Susswaren Wirtschaft, 41, 238 (1988)
- 2) T. Koyano, I. Hachiya, T. Arishima, N. Sagi, K. Sato, J. Am. Oil Chem. Soc., 66, 675 (1989)
- 3) G. Tanman, "The States of Aggregation", (1925)
- 4) W. Duck, Manufacturing Confectioner, 38, (July) 9 (1958)
- 5) D.M. Manning, P.S. Dimick, 38th P.M.C.A. Production Conference, (1984), p. 29
- 6) I.J. Kleinert, Rev. Chocolate, Confectionery and Bakery, 3, 21 (1978)

第3章 粉末油脂結晶の製造法と種晶機能

第1節 緒言

従来の調温処理操作による種晶法に代えて、古いチョコレートをナイフ等で削り粉にし、これを単純冷却したチョコレート(30~32°C)に添加混合する種晶分散の方法は早くから知られていた⁽¹⁾。この方法は、シーディング(seeding)、あるいは、イノキュレーション(inoculation)と呼ばれ、その簡便性から、現在でも、ごく小規模のチョコレート製造で利用されている。しかし、工業的な大量生産にはまったく用いられていない。

その主たる理由は、安定型のカカオ脂結晶を工業的なスケールで粉末化する技術がなかったためである。一般的に、工業的な粉砕に使用される各種の粉砕機はその処理能力に比例して粉砕エネルギーも大きく、粉砕時に発生する熱も大きくなる。そのため、砂糖等の結晶(mp. 160°C)に比べて融点が著しく低いカカオ脂(mp. 30~34°C)等の油脂結晶は、粉砕時の熱で融解してしまい粉末にできない。こうした現象が粉末油脂結晶の工業的な製造を困難にしていたのでシーディング法を工業的に活用するための本質的な研究はなされてなかった。ただ調温処理操作を理解するための研究の手段⁽²⁻⁸⁾としてのみシーディングを利用していたにすぎなかった。

シーディング法は、複雑な温度制御システムよりなる調温処理操作に比べ、簡便であるだけでなく、種晶の定量的な管理が容易となり、最終製品の品質の

*) 蜂屋 巖, 古谷野哲夫, 佐藤清隆,

油化学, 37, 431 (1988)

油化学, 37, 613 (1988)

安定化が可能となる利点が考えられる。

さらに、重要なことは、カカオ脂以外の油脂結晶を種晶としてチョコレートに導入できチョコレートの物理的性質の改質向上が期待できる点にある。

こうした観点から、シーディング法の工業的な応用をはかるうえで最大の課題であった油脂結晶の粉末化を、工業的な生産に適する最新の低温粉碎技法で検討した。

第2節 粉末油脂結晶の製造

第1章で用いた市販の精製カカオ脂の結晶を液体窒素(-195°C)を供給しつつ冷却したハンマーミル(5.5 kw)に投入し、粉碎時の温度を $-60^{\circ}\text{C} \sim -100^{\circ}\text{C}$ に調節しつつ粉碎した。この場合の粉碎処理量は20 kg/分で行った。この結果、カカオ脂結晶は粉末状となり、この粉末カカオ脂結晶をただちにビニール袋に封入し、室温に放置して、品温を 20°C まで昇温し、そのまま使用時まで 20°C に保管した。

粉末カカオ脂結晶の結晶型はX線回折、および、DSCの分析で同定した。また、その粒子径をクライオシステム(液体窒素冷却装置)走査型電子顕微鏡[クライオSEM]を用い、試料温度を $-100 \sim -130^{\circ}\text{C}$ に冷却した状態で観察した。

粉末カカオ脂結晶のX線回折パターンを図3-1に、また、DSCでの融解ピークを図3-2に示す。この結果は、煩雑になるので省略したが、粉碎前のX線回折パターンとDSCでの融解ピークとにまったく一致し、結晶型はVI型であった。

一方、クライオSEMでの観察の結果、粉末カカオ脂結晶の粒子径は $20 \sim 70 \mu\text{m}$ 程度になっていた。これは、チョコレート中に分散しているカカオ豆や砂糖の固体粒子とほぼ等しい粒子径である。

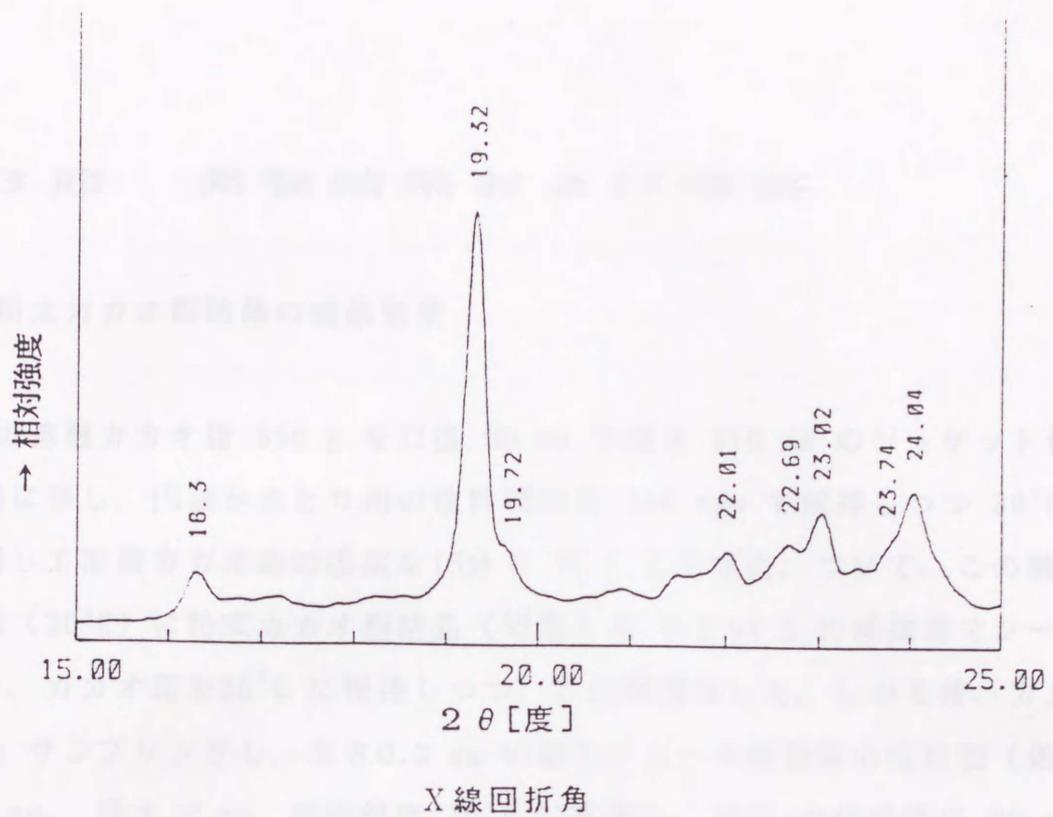


図3-1 粉末カカオ脂結晶のX線回折パターン

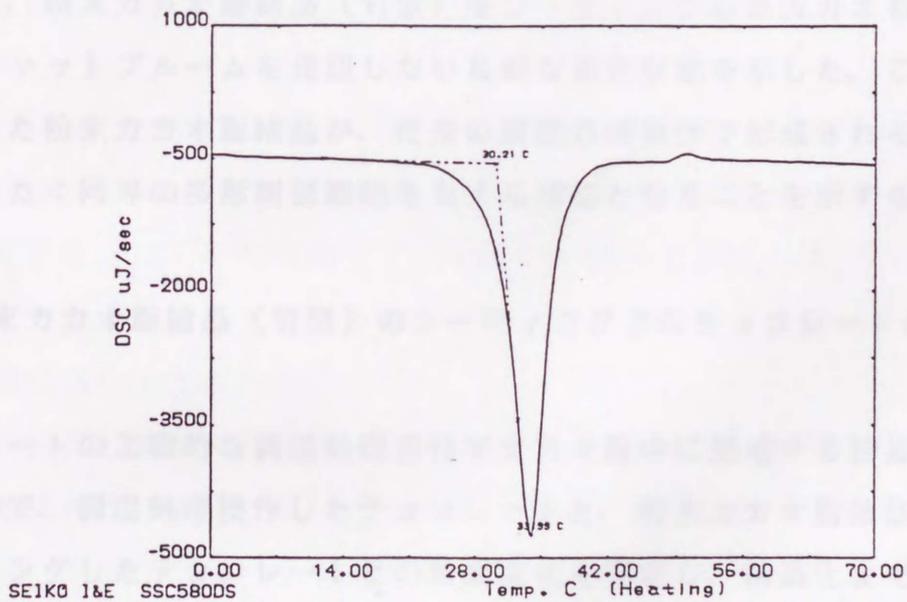


図3-2 粉末カカオ脂結晶のDSCピーク

第3節 実験結果および考察

3.1 粉末カカオ脂結晶の種晶効果

60°C の熔融カカオ脂 350 g を口径 83 mm で深さ 116 mm のジャケット付き攪拌容器に移し、内面かきとり用の攪拌羽根を 126 rpm で攪拌しつつ 30°C の水を循環して熔融カカオ脂の温度を15分で 30°C に下げた。ついで、この融液カカオ脂 (30°C) に粉末カカオ脂結晶 (VI型) を 0.2 wt.% の添加量でシーディングし、カカオ脂を30°C に保持しつつ、2 分間攪拌した。しかる後、カカオ脂を 4 g サンプルングし、厚さ0.3 mm の塩化ビニール樹脂製の成形型 (低部 21×36 mm, 深さ 6 mm、側面斜度 10°) に充填し、20°C の恒温槽で 20 ~ 30分間冷却した。そして、固化したカカオ脂の離型性、および、ファットブルームの発現の有無を観察した。

この結果、粉末カカオ脂結晶 (VI型) をシーディングしたカカオ脂は離型性が良く、ファットブルームを発現しない良好な固化状態を示した。これは、本法で調製した粉末カカオ脂結晶が、従来の調温処理操作で形成される安定型の結晶とまったく同等の多形制御機能を有する種晶となることを示すものである。

3.2 粉末カカオ脂結晶 (VI型) のシーディングでのチョコレートの結晶化

チョコレートの工業的な調温処理操作でカカオ脂中に形成する結晶の量を推定する目的で、調温処理操作したチョコレートと、粉末カカオ脂結晶 (VI型) をシーディングしたチョコレートとの粘度変化を測定し、結晶化までの時間を比較した。

チョコレートは表3-1 の原料組成のミルクチョコレートを試料とし、工業的に使用される連続式調温処理操作装置 (200 V, 600 W, 能力 60 kg/h) で冷却温度 27°C、最終の温度を30°C とした冷却/昇温式の調温処理操作を行った。

表3-1 ミルクチョコレートの原料組成

原 料	%
カカオマス	22.0
グラニュー砂糖	43.5
全脂粉乳	18.0
カカオ脂	16.0
大豆レシチン	0.5

調温処理操作をおえたミルクチョコレート 400 g をただちに本法の回転式粘度測定装置に移し、126 rpm で攪拌しつつ、30°C での粘度変化（攪拌抵抗値の変化）を測定した。

一方、シーディングの場合は、60°C の熔融ミルクチョコレート 400 g を、126 rpm で攪拌しつつ 30°C に冷却して粉末カカオ脂結晶（VI型）をシーディングし、そのまま 30°C に保持して粘度変化（攪拌抵抗値の変化）を測定した。なお、ここでは、スパンダイアルを 10 目盛り、および、シフトダイアルを 4 目盛りの設定条件で測定した。

結晶化時間は、調温処理操作したミルクチョコレートの場合では攪拌開始直後の攪拌抵抗値が、また、シーディングの場合ではシーディング直後の攪拌抵抗値が3.00 mV 増加するのに要した経過時間と定義した。3.00 mV の攪拌抵抗値の増加は急激なカカオ脂の結晶化にともなう粘度の急上昇段階で測定された。この結晶化時間と粉末カカオ脂結晶の添加量（ミルクチョコレートの油脂含量に対する重量%）との関係では、添加量の増加でミルクチョコレートの結晶化時間は早くなった。そこで、添加量と結晶化時間の関係を検討し、図3-3 に示

した結果を得た。

すなわち、結晶化時間と、粉末カカオ脂結晶の添加量 (wt.%) の対数値とが逆比例で直線関係を示した。一方、調温処理操作したミルクチョコレートの結晶化時間は 65分と算出されたことから、これを図3-3 にあてはめると、ミル

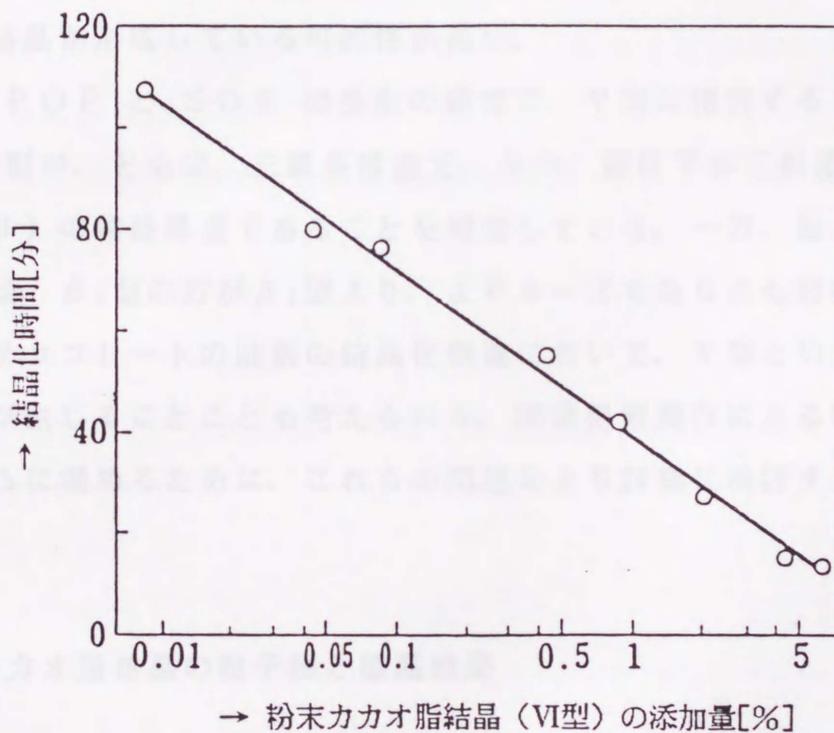


図3-3 ミルクチョコレートの単純冷却 (30°C) における結晶化時間と粉末カカオ脂結晶 (VI型) の添加量*との関係

*): ミルクチョコレートの油脂含量に対する添加量

クチョコレート⁹⁾の油脂分に対し、0.17 wt.%の粉末カカオ脂結晶(VI型)をシーディングした場合に相当することが分かった。

この結果より、調温処理操作で形成した結晶の量は、ミルクチョコレートの油脂中0.17%量と推定される。しかし、この推定値は、調温処理操作で形成した結晶と、シーディングに用いた粉末カカオ脂結晶とが粒子径やその結晶型が同一という仮定に基づいている。調温処理操作で形成した結晶の多形は、第1章のカカオ脂の急冷/昇温(60°C→22°C→30°C)の調温処理操作の結果⁹⁾と同様に、V型の結晶が形成している可能性が高い。

王ら¹⁰⁾はPOPとSOSの多形の研究で、V型に相当する β_2 型とVI型に相当する β_1 型が、ともに、三鎖長構造で、かつ、副格子が三斜晶系の平行パッキング(TII)の結晶構造であることを報告している。一方、結晶の分子パッキング状態は、 β_2 型の方が β_1 型より、よりルーズである点も指摘されている。それ故、チョコレートの油脂の結晶化促進において、V型とVI型結晶とでは、効果に差が生じることことも考えられる。調温処理操作による種晶形成過程の解明をさらに深めるために、これらの問題をより詳細に検討する必要がある。

3.3 粉末カカオ脂結晶の粒子径と種晶効果

粉末カカオ脂結晶の粒子径と種晶機能との関係を、シーディングによるカカオ脂の結晶化の促進機能という観点で検討した。

カカオ脂結晶(VI型)をナイフで削り、日本標準ふるいにて、10～20メッシュと30～50メッシュの2種類の粒子径の粉末結晶を調製した。そして、本法の回転式粘度計を用い、低温粉碎で製造した粉末結晶を含めて、各粒子サイズの粉末カカオ脂結晶(VI型)をダークチョコレートにシーディングして粘度測定から結晶化時間を算出した。

試料ダークチョコレートは、チョコレート製造の常法通り、原料を混合した

後ローラーミルで25 μm 程度に粉碎して作製した（カカオマス 33.00 %、砂糖 41.65 %、カカオ脂 24.85 %、大豆レシチン 0.50 %）。

まず、60°C で融解したダークチョコレート 400 g を回転式粘度計の試料ビーカーに移し、30°C の水を循環しつつ126 rpm で攪拌して、約12 分で試料を30°C に冷却した。試料温度が30°C に達した時、ダークチョコレートのカカオ脂含量に対し0.5 wt.% の粉末カカオ脂結晶の量、すなわち、0.86 g を試料にシーディングして30°C での攪拌を継続した。攪拌中、カカオ脂の結晶化の進行で粘度が上昇した。攪拌抵抗値がシーディング直後より3.00 mV 増加した時点までの経過時間を結晶化時間と定義した。

粘度測定の結果より算出した結晶化時間を表3-2 に示した。粒子径の大きい

表3-2 粉末カカオ脂結晶（VI型）の粒子径とシーディングしたダークチョコレートの結晶化時間（冷却温度 30°C）との関係

粉末カカオ脂結晶の粒子径範囲	添加量*	ダークチョコレートの結晶化時間
1.68 mm ~ 840 μm (10~20メッシュ)	0.5 wt. %	44.3 分
590 μm ~ 297 μm (30~50メッシュ)	0.5 wt. %	42.7 分
20 μm ~ 70 μm	0.5 wt. %	32.2 分

*: ダークチョコレートのカカオ脂含量に対する添加量

粉末カカオ脂結晶の場合に試料ダークチョコレートの結晶化時間が遅くなったのは、種晶の機能の発現の程度が融液カカオ脂と接触する種晶の総面積に関係することを示唆するものである。

種晶のカカオ脂の結晶化促進の機構には、種晶表面への融液カカオ脂の吸着による種晶自身の結晶成長がある。それ故、種晶の粒子サイズの微細化による単位重量当りの表面積の増大は、融液カカオ脂の結晶化の確率を高めるものである。ただし、測定された粒子径のちがいで生じた結晶化促進機能の差は、粒子径のちがいから予想されたより小さい。

これは、シーディング後の攪拌中に粉末結晶同士の衝突や攪拌羽根への衝突が生じ粉末油脂結晶がより小さな結晶粒に破壊されたため、実質的に種晶の粒子径の差が縮小されてしまったことによるものと考えられる。一方、チョコレートの品質面から、粉末油脂結晶の粒子径は舌にざらついた食感を与えぬようにチョコレート中の固体原料粒子程度の範囲が望まれる。チョコレートの固体原料は、生理的にざらつきを感じない25 μm 程度まで粉砕される⁽¹¹⁾。

本法の低温粉砕で製造された粉末カカオ脂油脂結晶が、工業的なチョコレート製造の利用において、種晶の機能とチョコレートの食感上の問題を十分満足する可能性があものと考えられる。事実、専門家パネルによる官能評価で、本法の粉末カカオ脂油脂結晶をシーディングして試作したチョコレートはなんらざらついた食感を与えるものではないことを確認した⁽¹¹⁾。

第4節 まとめ

これまでの工業的な粉砕技術では不可能であった油脂結晶の粉末化を、液体窒素を用いる低温粉砕(-50~-100°C)を利用することにより、油脂結晶の結晶型を変化させることなく、しかも、チョコレート中の固体原料粒子程度の20~70 μm の粒子サイズの粉末油脂結晶を工業的なスケールで製造できるようにな

った。

さらに、この方法で調製した粉末カカオ脂結晶（VI型）は、チョコレートへのシーディングで、ファットブルームの発現のない良好な固化を促した。すなわち、粉末カカオ脂結晶（VI型）が種晶としてのカカオ脂の多形制御機能を有していることを確認した。

また、シーディングした場合の結晶化時間と工業的な調温処理操作した場合の結晶化時間とを粘度の測定で解析し、調温処理操作で形成する種晶の量がカカオ脂の約0.2%程度であることを推定した。

さらに、粉末カカオ脂結晶の粒子径が製品の食感（ざらつき）におよぼす影響を検討し、本法の粉末カカオ脂結晶の粒子径（20 μ m～70 μ m）はチョコレートの食感をまったくそこなわないことを確認した。

文献

- 1) L.R. Cook, E.H. Meursing,
“Chocolate Production and Use”,
Harcourt Brace Jovanovich, New York (1982), p. 401-423
- 2) W. Duck,
Manufacturing Confectioner, 38, (July) 9 (1958)
- 3) J.W. DuRoss, W.H. Knighty,
Manufacturing Confectioner, 45, (July) 50 (1965)
- 4) L.B. Campbell, P.G. Keeney,
Food Technology, 22, 1150 (1968)
- 5) A.K. Hettick,
Manufacturing Confectioner, 46, (June) 29 (1966)

- 6) D.M. Manning, P.S. Dimick,
38th P.M.C.A. Production Conference, (1984), p. 29
- 7) H. Adenier, H. Chaveron,
Rev. Indus. Biscuiterie Biscotterie Chocolaterie Confiserie,
39, (December) 25 (1980)
- 8) C. Giddey, E.T. Clerc,
Int. Choco. Rev., 16, 548 (1961)
- 9) 蜂屋 巖, 古谷野哲夫, 佐藤清隆,
油化学, 37, 431 (1988)
- 10) 王 兆宏, 佐藤清隆, 鷲 信雄, 和泉次夫, 森 弘之
油化学, 36, 43 (1987)
- 11) C.O. Chichester, E.M. Mark, B.S. Schweigert,
“Advances in Food Research Vol. 31” ,
Academic Press Inc., New York (1987), p. 308-313

12) T. Yoshizawa, T. Kuroki, K. Sato,
Agric. Biol. Chem., 55, 227 (1991)

13) T. M. Bull. Chem. Soc., in press,
“Spreading Effects on Solidification Behavior of Cocoa Butter and
Dark Chocolate: 1. Kinetics of Solidification”

第4章 粉末油脂結晶のシーディング (種晶) 効果

第1節 緒言

シーディング法のチョコレート製造への応用を実現するためには、以下の問題が、製造適性と最終製品の品質、および、保存性との関係で明らかにされねばならない。

- 1) 粉末油脂結晶のシーディング時のチョコレートの温度
- 2) 粉末油脂結晶のトリグリセライド組成 (油脂の種類)
- 3) 粉末油脂結晶の結晶構造 (多形)
- 4) 粉末油脂結晶の粒子径
- 5) 粉末油脂結晶の添加量

種晶としての粉末油脂結晶は、カカオ脂の結晶化を促進し固化時間を短縮する。しかし、望ましくない条件のシーディングは固化工程以前でチョコレートの粘度上昇のトラブルを引き起こす可能性もある。工程中の粘度の増加は、第2章でも述べたように、チョコレート製造での著しい障害となるので十分な検討が必要である。

また、最終製品の品質、および、保存性との関係では、粉末カカオ脂結晶と他の粉末油脂結晶とのチョコレートの物理的性質の改質機能が比較が吟味されねばならない。GiddeyとClerc⁽¹⁾は、カカオ脂の構成油脂分子のSOSの粉末

*) I. Hachiya, T. Koyano, K. Sato,

Agric. Biol. Chem., 53, 327 (1989)

J. Am. Oil Chem. Soc., in press.

“Seeding Effects on Solidification Behavior of Cocoa Butter and
Dark Chocolate: I. Kinetics of Solidification”

をシーディングすると、チョコレートが安定多形で正常に固化することを報告しており、SOSがチョコレートの種晶として利用できる可能性を示した。一方、最近の油脂工業におけるリパーゼのエステル交換技術⁽²⁾は各種の油脂分子を自由に設計出来る状況をつくりつつあり、これまでにないあたらしい油脂を種晶としてチョコレートに利用することも可能となってきた。

ここでは、カカオ脂を含む各種粉末油脂結晶の種晶機能をカカオ脂、および、ダークチョコレートの結晶化速度の解析で検討比較した。

第2節 実験方法

2.1 粉末油脂結晶試料の調製

種晶用の油脂材料として、精製カカオ脂、SOS、BOB(1,3-dibehenoyl-2-oleoylglycerol)、および、SSS(1,2,3-tristearoylglycerol)を用いた。SOS、および、BOBは油脂メーカーより工業的レベルの純度の油脂試料として提供されたものである。一方、トリステアリンは安定型(β 型)の市販品を購入した。

トリステアリンを除く各種油脂を、王ら⁽³⁾方法を参考に、その多形を調製した。カカオ脂は3種類の多形に調製し、これを、ハンマーミルに液体窒素を供給し、 $-50^{\circ}\text{C} \sim -100^{\circ}\text{C}$ で粉砕する第3章の方法⁽⁴⁾で、それぞれの結晶型の粉末カカオ脂結晶とした。同様に、結晶型を調製したSOS、および、BOBもそれぞれに粉末結晶とした。ただし、トリステアリンはハンマーミルで粉砕するには少なすぎる量だったので、乳鉢で解砕するにとどめた。こうして、調製した各種の粉末油脂結晶の主要トリグリセライド組成をHPLC(ODSカラム: Lichrosorb RP-18; $5\mu\text{m}$, $4.6\text{mm}\phi \times 250\text{mm}$)で分析し、表4-1に示した。また、粉末油脂結晶の結晶型はX線回折およびDSC(昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)で同

定した。さらに、粉末油脂結晶の粒子径をクライオSEM（観察温度-100～-130°C）で測定した。この結果、低温粉碎で粉末結晶としたカカオ脂、SOS、および、BOBの各油脂結晶は20～70 μmの粒子径範囲であった。一方、トリステアリンはやや粗く、20～120 μmの粒子径であった。

表4-1 油脂結晶粉末の主要トリグリセライド組成（HPLC分析値）

油脂の種類	トリグリセライドの濃度
カカオ脂	POP 15.8 %、POS 32.7 %、SOS 22.5 %、
SOS	SOS 78.7 %、POS+SLS 13.3 %、
BOB	[BOB 79.2 %、BOS 9.1 %] ^A [BOB 72.5 %、BOS 7.9 %] ^B
SSS	sss 82.3 %

A): BOBのpseudo-β'型の粉末油脂結晶試料

B): BOBのβ₂型の粉末油脂結晶試料

2.2 ダークチョコレートの調製

試料ダークチョコレートは、チョコレート製造の常法通り、原料の混合物をローラーミルで25 μm程度に粉碎して作製した（カカオマス33.00 %、砂糖41.65%、カカオ脂 24.85 %、大豆レシチン 0.50 %）。

2.3 シーディングでの粘度変化測定

カカオ脂、および、ダークチョコレートに各種粉末油脂結晶をシーディングした場合と、しない場合の結晶化の速度を本法の回転式粘度計⁽⁵⁾にて比較した。

カカオ脂の場合は、60°Cの融液カカオ脂 350 g を、また、ダークチョコレートの場合は60°Cの溶融ダークチョコレート 400 g を、回転式粘度計のビーカー(83 mmφ×116 mm)に移し、ビーカージャケットに25°C、または、30°Cの水を循環しつつ、攪拌羽根を126 rpmで回転して25°C、または、30°Cの単純冷却を行った。

結晶化時間(t_c)を次の様に定義した。

$$t_c = t_s - t_0$$

t_0 は試料温度が結晶化温度(T_c)に達した時間。 t_s は試料の粘度(攪拌抵抗値)が t_0 時より 3.00 mV 増加した時点の時間。

粉末油脂結晶のシーディングは、試料の温度が結晶化温度に達した時点で実施した。

結晶化速度を解析する目的で、相対結晶化時間(relative crystallization time: t_r)を次の様に定義した。

$$t_r = t_c(\text{seeded})/t_c(\text{no-seeded})$$

$t_c(\text{no-seeded})$ はシーディングをしない場合の結晶化時間で、 $t_c(\text{seeded})$ はシーディングをした場合の結晶化時間である。

シーディングで形成する初期の結晶の結晶型を同定するため、シーディング後の粘度上昇過程で、回転式粘度計の攪拌抵抗値がシーディング直後より0.6 mV増加した時点でサンプリングし、No 5A 濾紙(保留粒子径 7 μm)で吸引濾

過して結晶を分離し、これをX線回折、および、DSCで分析した。

第3節 実験結果

3.1 粉末油脂結晶の多形

粉末カカオ脂結晶のX線回折パターンとDSCの融解ピークを図4-1に示す。粉末カカオ脂結晶のa[図4-1(a)]は、短面間隔で不安定型のⅢ型に特徴的な強い0.425 nmのピークを有している。DSCでは22.6°Cと29.6°Cに2つの融解ピークを示した。後の29.6°Cのピークは、DSCの昇温過程でⅢ型からの転移で生じたV型の結晶のピークであると思われる。また、他の粉末カカオ脂結晶のb[図4-1(b)]、および、c[図4-1(c)]はX線回折で、それぞれ、willeとLutton⁽⁶⁾の分類でのV型、および、VI型の短面間隔を示した。これら、V型とVI型はDSCで単一の融解ピークとなり、V型が31.5°Cに、VI型が34.0°Cにピークの最大値を示した。

図4-2に、SOS、BOB、および、SSSの粉末油脂結晶のX線回折パターンを示し、さらに、これら粉末油脂結晶のDSCの融解ピークを図4-3に示した。粉末SOS結晶のa[図4-2(a)]は、短面間隔で、中間型のpseudo-β'型に由来する0.388 nmと安定型に特徴的な0.459 nmのピークを有し、長面間隔は6.80 ~ 7.00 nmでpseudo-β'型に一致した。また、DSCでは、36.0°Cと38.8°Cに融解ピークを示し、2つの多形が混在していることが確認された[図4-3(a)]。それ故、この粉末SOS結晶はpseudo-β'型とβ₂型が混在した結晶と同定した。また、もう一つの粉末SOSの結晶[図4-2(b)]は、典型的な安定型であるβ₁型の短面間隔[0.458 nm (s), 0.367 nm (m)]と長面間隔(6.54 nm)を有し、DSCでは42.0°Cに単一の融解ピークを示した[図4-3(b)]。こうしたデータより、この粉末SOS結晶を安定型のβ₁型と同定した。

粉末BOB結晶、c[図4-2(c)]とd[図4-2(d)]の場合は、X線回折での

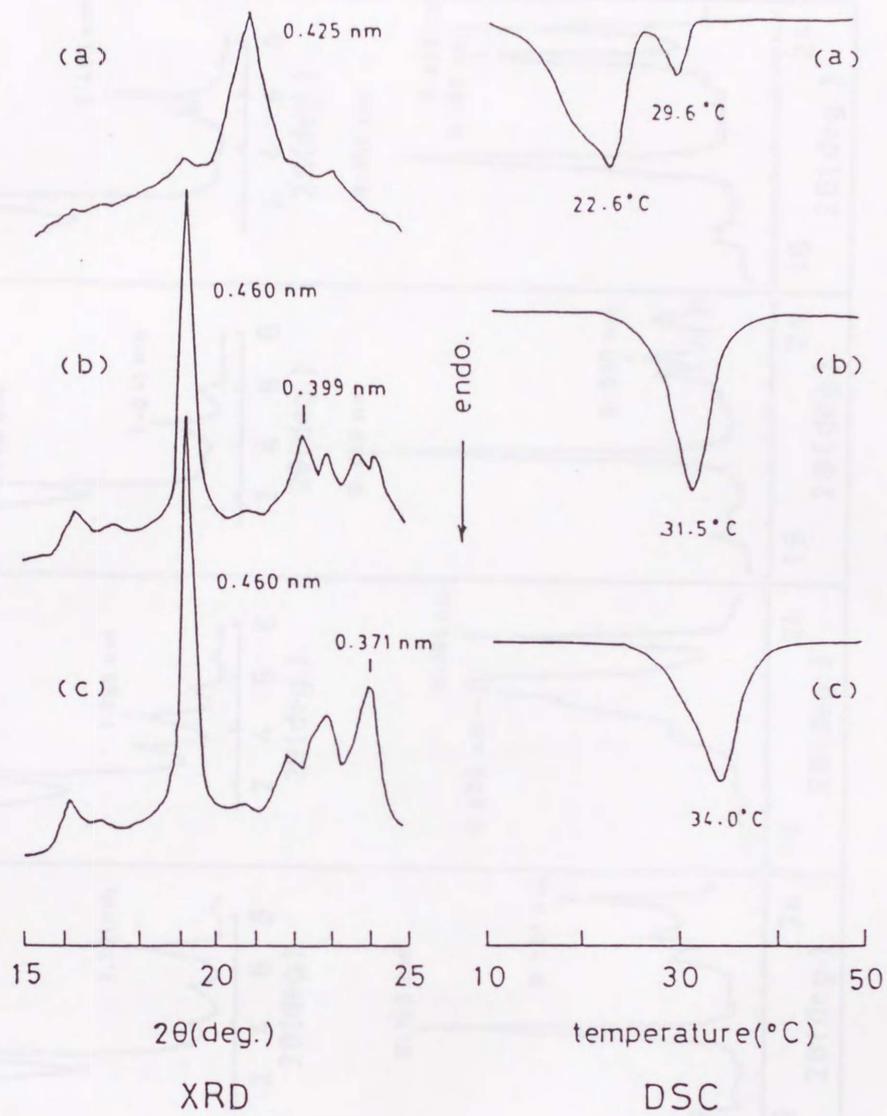


図4-1 粉末カカオ脂結晶のX線回折パターンとDSCピーク

(a): III型

(b): V型

(c): VI型

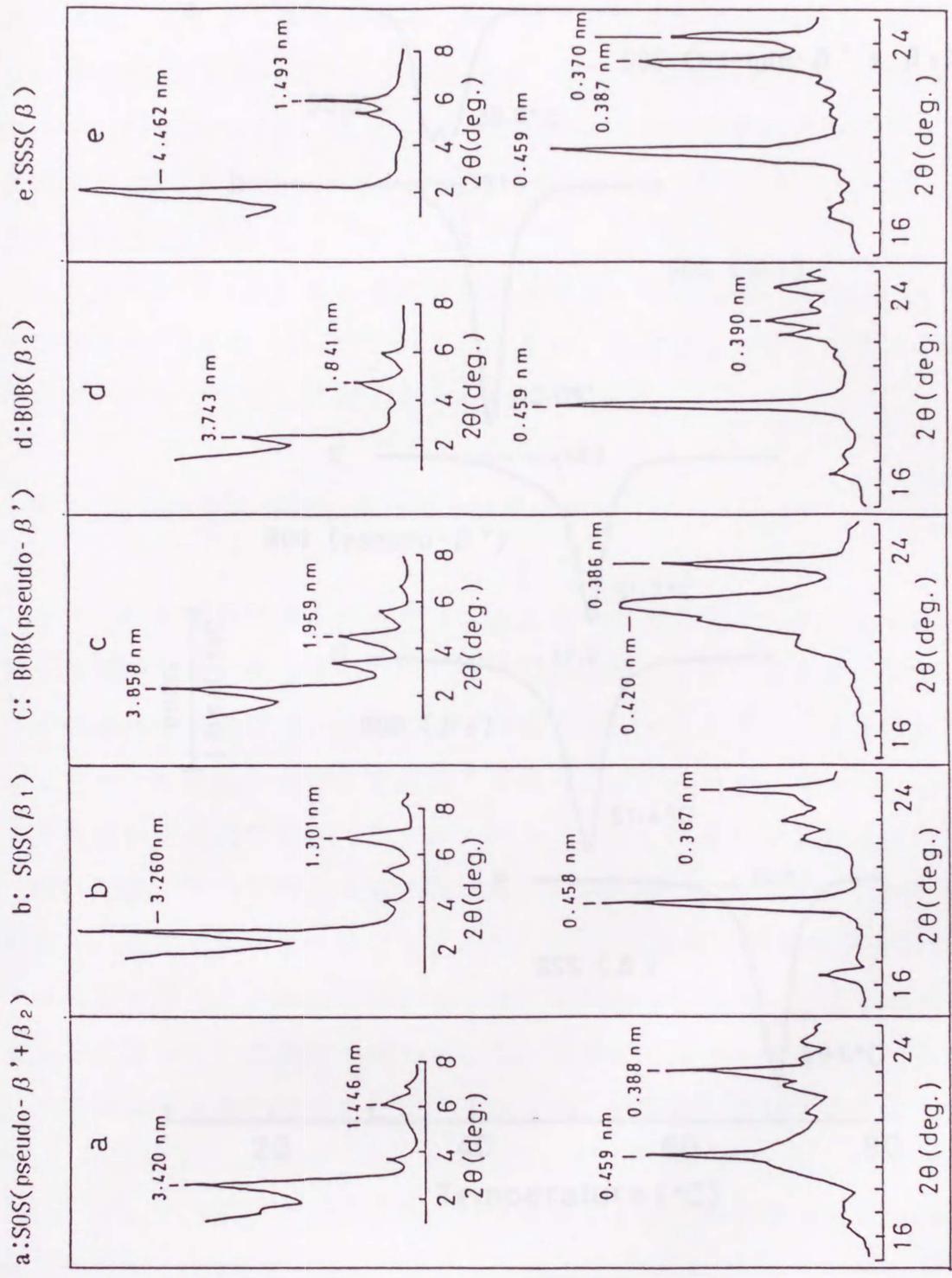


図4-2 粉末油脂結晶のX線回折パターン

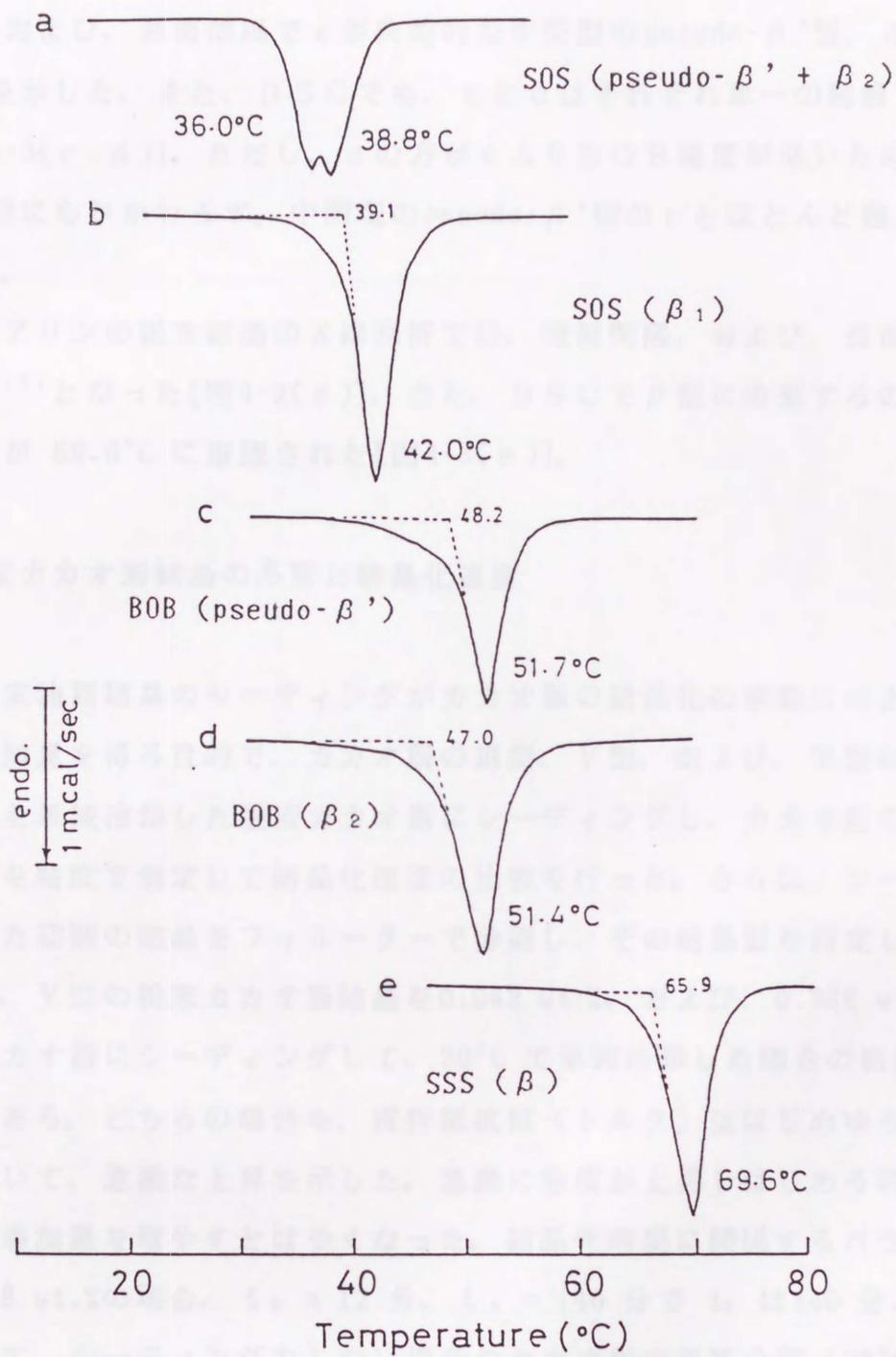


図4-3 粉末油脂結晶のDSCピーク

短面間隔、および、長面間隔で c が典型的な中間型の pseudo- β' 型、d が安定型の β_2 型を示した。また、DSC でも、c と d はそれぞれ単一の融解ピークとなった[図4-3(c, d)]。ただし、dの方がcよりBOB純度が低いため、より安定な β_2 型にもかかわらず、中間型の pseudo- β' 型の c とほとんど融点は変わらなかった。

トリスチアリンの粉末結晶の X 線回折では、短面間隔、および、長面間隔が安定型の β (7) となった[図4-2(e)]。また、DSC で β 型に由来するの単一の融解ピークが 69.6°C に確認された[図4-3(e)]。

3.2 粉末カカオ脂結晶の多形と結晶化速度

まず、粉末油脂結晶のシーディングがカカオ脂の結晶化の挙動におよぼす影響の基礎的知見を得る目的で、カカオ脂の III 型、V 型、および、VI 型の粉末カカオ脂結晶を単純冷却した融液カカオ脂にシーディングし、カカオ脂の結晶化のプロセスを粘度で測定して結晶化速度の比較を行った。さらに、シーディングで形成した初期の結晶をフィルターで分離し、その結晶型を同定した。

図4-4 は、V 型の粉末カカオ脂結晶を 0.043 wt.%、および、0.368 wt.% の添加量で、カカオ脂にシーディングして、 30°C で単純冷却した場合の粘度-温度チャートである。どちらの場合も、攪拌抵抗値(トルク)ははじめゆるやかに増加し、続いて、急激な上昇を示した。急激に粘度が上昇しはじめる時間は、粉末結晶の添加量を増やすとはやくなった。結晶化時間に関するパラメータは、0.368 wt.% の場合、 $t_0 = 12$ 分、 $t_s = 140$ 分で t_c は 140 分と算出された。そして、シーディングをしない場合のカカオ脂の単純冷却 (30°C) での結晶化時間が 662 分だったので、 $t_r = 0.212$ となる。

こうして求めたカカオ脂の t_r と、粉末カカオ脂結晶のシーディング濃度との関係をプロットして図4-5 (結晶化温度 30°C)、および、図4-6 (結晶化温度 25°C) に示した。この結果から二つの点が明かになった。

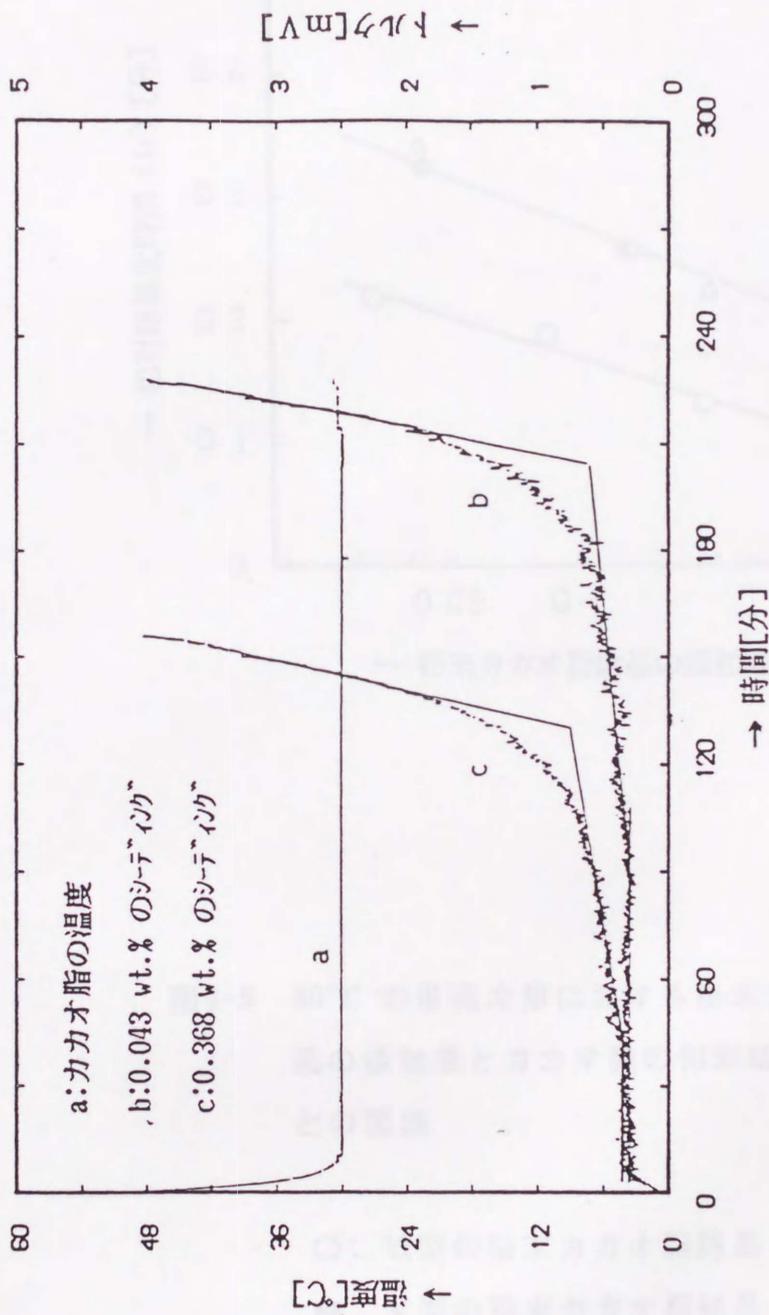


図4-4 粉末カカオ脂結晶 (VI型) をシーディングしたカカオ脂の単純冷却 (30°C) での粘度 - 温度変化

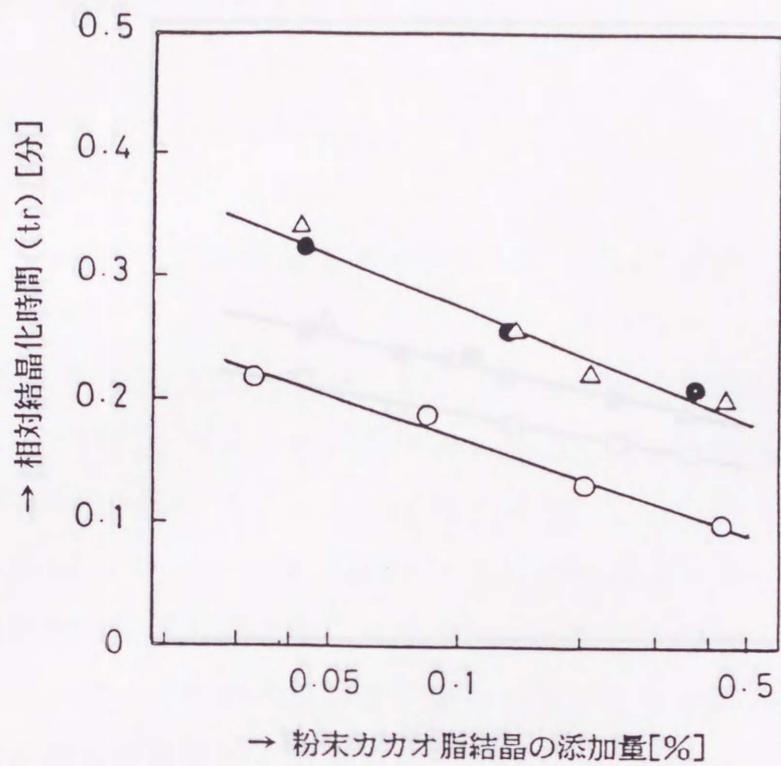


図4-5 30°C の単純冷却における粉末カカオ脂結晶の添加量とカカオ脂の相对結晶化時間(t_r)との関係

- ：VI型の粉末カカオ脂結晶
- ：V型の粉末カカオ脂結晶
- △：III型の粉末カカオ脂結晶

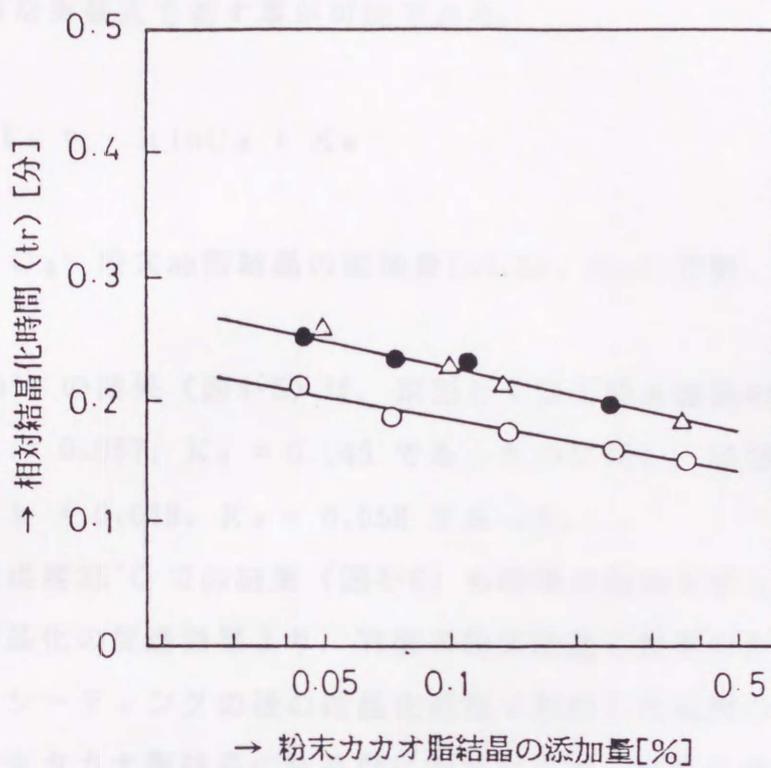


図4-6 25°C の単純冷却における粉末カカオ脂結晶の添加量とカカオ脂の相対結晶化時間(t_r)との関係

- ：VI型の粉末カカオ脂結晶
- ：V型の粉末カカオ脂結晶
- △：III型の粉末カカオ脂結晶

第一点は、シーディングでの種晶の添加量の増加が結晶化時間を短縮し、その関係は次の様な実験式で表す事が可能である。

$$t_r = -k \ln C_0 + K_0$$

$k (>0)$, C_0 : 粉末油脂結晶の添加量(wt.%), K_0 : 定数.

結晶化温度 30°C の結果(図4-5)は、Ⅲ型とⅤ型の粉末結晶の結晶化の促進効果は同じで $k = 0.057$, $K_0 = 0.145$ であったのに対し、Ⅵ型の粉末結晶の効果は大きく、 $k = 0.048$, $K_0 = 0.058$ であった。

また、結晶化温度 25°C での結果(図4-6)も同様の傾向を示し、Ⅲ型とⅤ型の粉末結晶の結晶化の促進効果より、Ⅵ型の粉末結晶の効果の方が大きかった。

第二の点は、シーディングの後の結晶化過程で形成した初期の結晶の結晶型が、添加した粉末カカオ脂結晶の結晶型にかかわらず、結晶化温度が 30°C の場合にはⅤ型とⅥ型の混在、また、結晶化温度 25°C の場合はⅣ型とⅤ型の混在であった。

3.3 SOS、BOB、および、SSSの粉末結晶の結晶化促進効果

SOS、BOB、および、SSSの粉末結晶をカカオ脂とダークチョコレートにシーディングした場合の結晶化過程(結晶化温度 30°C)での粘度変化は、粉末カカオ脂結晶をシーディングした場合と基本的に同じパターンであった。

図4-7に、SOSの β_1 型の粉末結晶を $0.035 \text{ wt.}\%$ と $0.5 \text{ wt.}\%$ の添加量でダークチョコレートにシーディングした時の粘度-品温チャートを示す。ただし、添加量は、ダークチョコレートのカカオ脂含量に対する重量%である。

$0.5 \text{ wt.}\%$ の添加量の場合は、粉末油脂結晶の添加がダークチョコレート中の固体マスを増加し相対的に融液カカオ脂の比率が低下したことで生じた粘度上

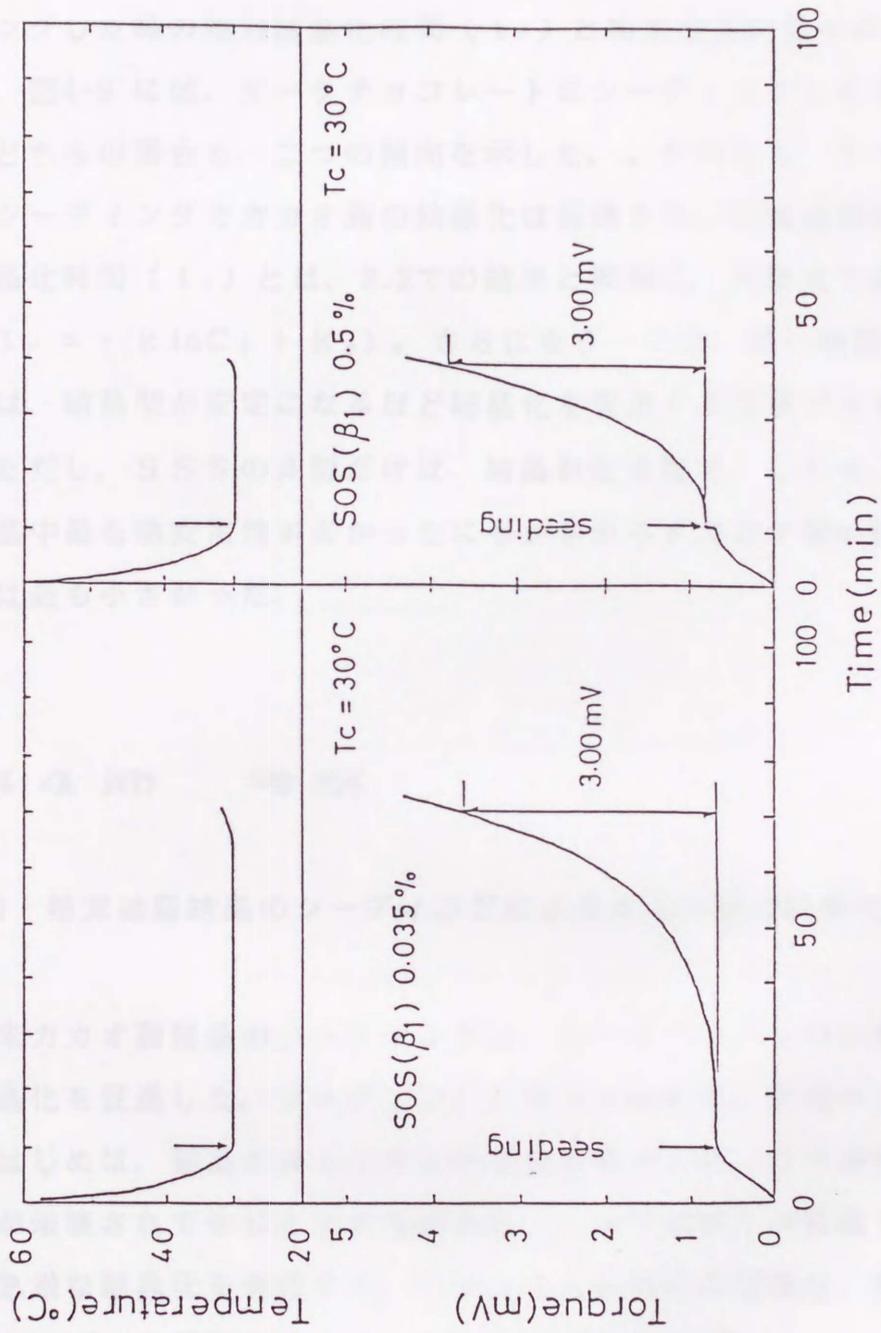


図4-7 粉末SOS結晶 (β_2 型) をシーディングしたダークコロイドの単純冷却 (30°C) での粘度-温度変化

昇が、はっきりと攪拌抵抗値の増加で検知された。図4-8に、結晶化温度30°Cで単純冷却したカカオ脂にSOS、BOB、および、SSSの粉末結晶をシーディングした時の相対結晶化時間(t_r)と粉末油脂結晶の添加量との関係を、また、図4-9には、ダークチョコレートにシーディングした場合の結果を示した。どちらの場合も、二つの傾向を示した。すなわち、すべての粉末油脂結晶のシーディングでカカオ脂の結晶化は促進され、粉末油脂結晶の添加量と相対結晶化時間(t_r)とは、3.2での結果と同様に、実験式で表せる関係となった($t_r = -k \ln C_0 + K_0$)。さらにもう一つは、同じ油脂分子の粉末油脂結晶では、結晶型が安定になるほど結晶化を促進する効果が大きくなることである。ただし、SSSの β 型だけは、結晶が安定型で、しかも、使用した粉末油脂結晶中最も熱安定性が高かったにもかかわらずカカオ脂の結晶化を促進する機能は最も小さかった。

第4節 考察

4.1 粉末油脂結晶のシーディングによるカカオ脂の結晶化の促進

粉末カカオ脂結晶のシーディングは、シーディングしない場合に比べ、著しく結晶化を促進した。シーディングの場合は結晶化の過程が二つの段階からなる。はじめは、結晶がゆっくりした速度で成長する。この過程で、攪拌により種晶が破壊されて生じる小さな結晶粒(二次的な核)が蓄積する。そして、これが急激な結晶化を促進する。このような結晶化の過程は、種晶が存在する過冷却条件下での攪拌溶液でもしばしば観察される⁽⁸⁾。

シーディングした粉末油脂結晶がこわれて数多くの二次的な核(図4-10)を発生するのは、攪拌中に生じる粉末油脂結晶と粉末油脂結晶間の衝突や粉末油脂結晶と攪拌羽根との衝突等による。

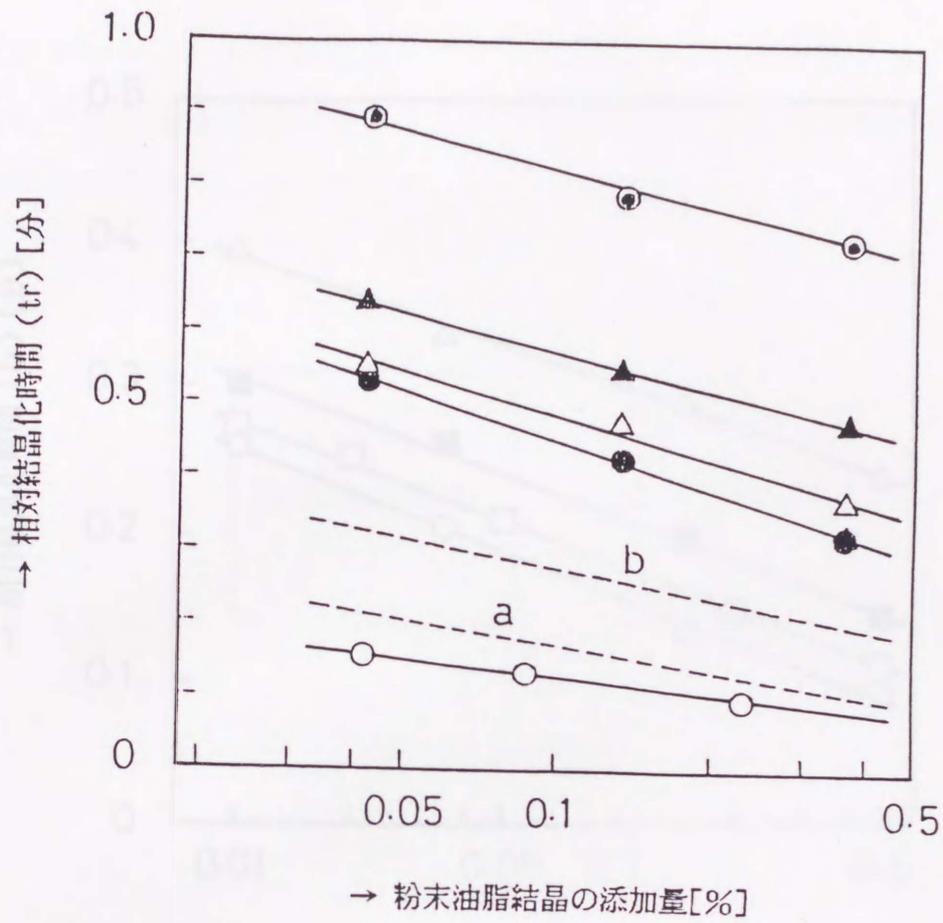


図4-8 30°C の単純冷却における粉末油脂結晶の添加量と
カカオ脂の相対結晶化時間(t_r)との関係

- : SOS (β_1 型)の粉末結晶
- a: VI型の粉末カカオ脂結晶
- b: V型の粉末カカオ脂結晶
- : SOS (pseudo- β' 型 + β_2 型)の粉末結晶
- △: BOB (β_2 型)の粉末結晶
- ▲: BOB (pseudo- β' 型)の粉末結晶
- ◎: SSS (β 型)の粉末結晶

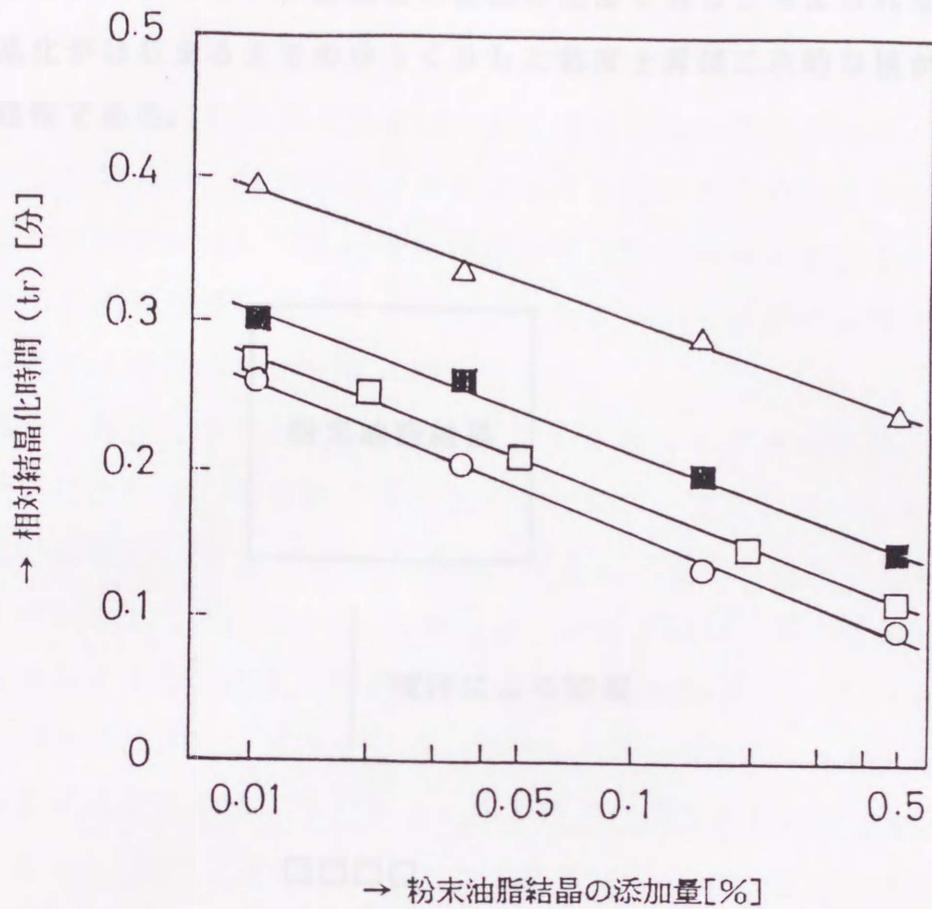


図4-9 30°Cの単純冷却における粉末油脂結晶の添加量と
ダークチョコレートの相対結晶化時間(t_r)との関係

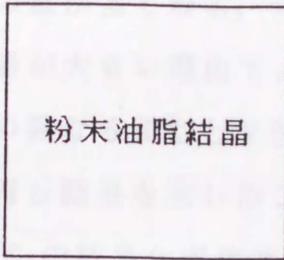
○: SOS (β_1 型)の粉末結晶

□: VI型の粉末カカオ脂結晶

■: V型の粉末カカオ脂結晶

△: BOB (β_2 型)の粉末結晶

この機構がシーディングの結晶化の促進の理由であると考えられる。そして、急激な結晶化が始まるまでのゆっくりした粘度上昇は二次的な核が形成するに要した過程である。



撹拌による破壊

□□□□

□□□□

□□□□

二次的に核になる結晶粒
(粉末油脂結晶より小さい)

図4-10 撹拌中に粉末油脂結晶から二次的に発生する核の形成モデル

粉末カカオ脂結晶の結晶化促進機能における種晶の多形の比較では、結晶化温度30℃でVI型がIII型とV型よりも効果的に機能した。結晶化温度25℃で

も同様の結果であったが、その程度の差は結晶化温度 30°C の場合よりも縮小している。この理由は、過冷却度が大きくなれば、限界核径が小さくなるので、供給される二次的な核の量を実質的に多くなるためと考えられる。一方、過冷却度が小さい場合は、限界核径が大きくなるため、熱力学的に安定な多形ほど、カカオ脂の P O O や S O O 等の液状脂部分に溶解する程度が小さくなるため、供給できる二次的な核の量が多くなる。したがって、VI型がIII型とV型より結晶化を促進する種晶機能が大きい理由である。

ところで、熱安定性の異なるIII型とV型の粉末カカオ脂結晶が、結晶化を促進する機能において、同じ結果を示したことについて論じてみたい。これは、不安定型のIII型が、 30°C の結晶化温度でV型に相転移したためと考えられた。

これを確かめるため、図4-11の装置を用い光学的な手法にて検討した。まず、III型の粉末カカオ脂結晶を、光透過性を確保するためグリセリン($0\sim 5^{\circ}\text{C}$)に懸濁し、これをガラスセルに塗布した。ガラスセルには 16°C の水を循環してあり、これを偏光顕微鏡に設置し直交ニコル下で粉末油脂結晶の融解と結晶化の挙動を光センサー(CdS)にて検知した。この結果を図4-12に示す。ガラスセルの循環水を $2.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温すると、III型の粉末カカオ脂結晶は融解しはじめ、光の強度が直線的に減少する[図4-12(a)]。温度が 22.0°C で、IV型の結晶が生じ光強度は増加しはじめる。しかし、昇温で、IV型の結晶も融解する[図4-12(b)]。やがて、 29.8°C で、再びV型の結晶が発生して光強度の上昇が生じた。そして、 30°C に保持している間、結晶化の進行が観察された[図4-12(c)]。

この結果は、 30°C でシーディングしたIII型の粉末カカオ脂結晶が容易にV型に相転移をしたことを示すものである。したがって、III型の粉末結晶は実質的にV型として作用したため、V型の粉末カカオ脂結晶の種晶と結果が一致した。

4.2 種晶の結晶構造と結晶化の促進機能

カカオ脂とダークチョコレートへのシーディングで、粉末油脂結晶の結晶化

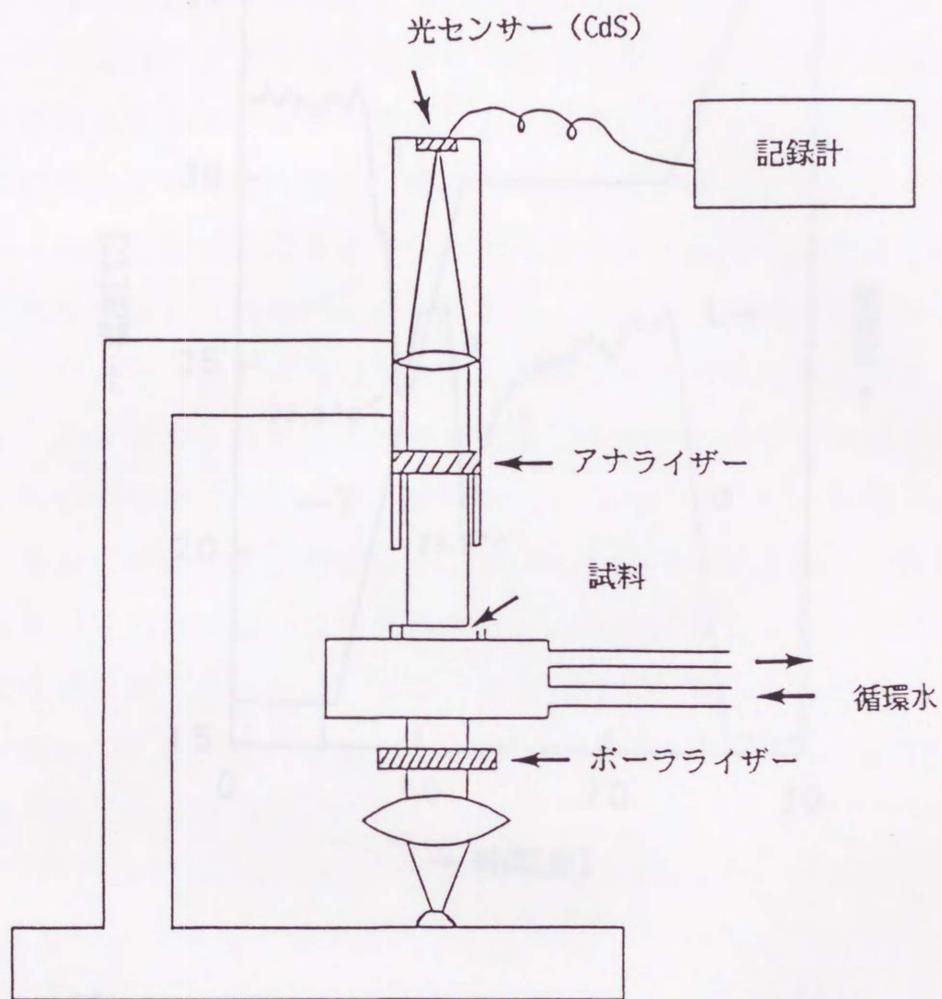


図4-11 光学式結晶化測定装置

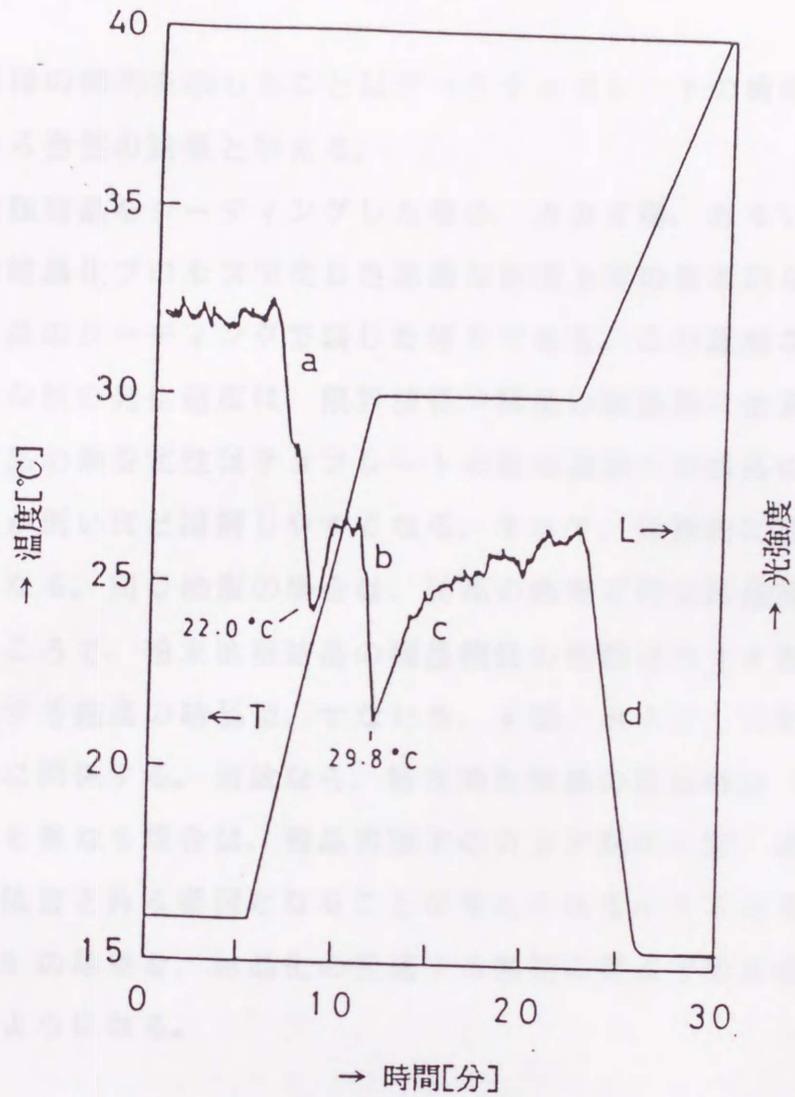


図4-12 III型の多形の粉末カカオ脂結晶を16°C から30°C まで昇温した場合に直交ニコル下で観察されたした偏光の強度変化

T: 試料セルの循環水の温度

L: 偏光の強度, a: III型の融解

b: IV型の融解, c: V型の結晶化

d: V型の融解

の促進機能が同様の傾向を示したことはダークチョコレートの構成油脂がカカオ脂である事から当然の結果といえる。

各種の粉末油脂結晶をシーディングした場合、カカオ脂、あるいは、ダークチョコレートの結晶化プロセスで生じた急激な粘度上昇の基本的な機構は4.1の粉末カカオ脂結晶のシーディングで論じた通りである。この急激な粘度上昇をもたらす二次的な核の発生速度は、限界核径や種晶の結晶型に由来する⁽⁹⁾。

一般的に、種晶の熱安定性はチョコレートの融液油脂への種晶の溶解量と関係し、熱安定性が低いほど溶解しやすくなる。それで、実質的に種晶の数量が減少することになる。同じ油脂の場合は、結晶の熱安定性は結晶構造（多形）で決まる。ところで、粉末油脂結晶の種晶機能の問題はカカオ脂が30°Cの結晶化温度で形成する結晶の結晶型、すなわち、V型、および、VI型の結晶構造（多形）に密接に関係する。何故なら、粉末油脂結晶の結晶構造（多形）がカカオ脂の安定型と異なる場合は、種晶表面でのカカオ脂のV型、および、VI型の結晶の成長が阻害される要因となることが考えられるからである。

図4-8と図4-9の結果を、結晶化の促進する機能の観点で粉末油脂結晶を分類すると以下のようなになる。

(1)結晶化を著しく促進したグループ

SOS (β_1 型) : 融点 42.0°C

カカオ脂 (VI型) : 融点 34.0°C

カカオ脂 (V型) : 融点 31.5°C

(2)つぎに結晶化を促進したグループ

SOS (pseudo- β' 型+ β_2 型) : 融点 36.0°C (pseudo- β' 型)

融点 38.8°C (β_2 型)

BOB (β_2 型) : 融点 51.4°C

BOB (pseudo- β' 型) : 融点 51.7°C

(3)ほとんど結晶化を促進しないグループ

SSS (β 型) : 融点 69.6°C

この分類は、必ずしも、粉末油脂結晶の融点の分類と一致していない。この実験結果は、粉末油脂結晶の結晶構造（多形）が最も重要な要因となっている事を示すものである。

トリグリセライドの多形の構造と熱安定性は、アシル基の炭素数、鎖長構造（chain length structure）とアシル基のパッキング状態（subcell packing）、および、融点で特徴づけられる⁽¹⁰⁾。表4-2に本研究で使用した油脂のこれらの特性をまとめた。

SOSのpseudo- β' 型、 β_2 型、および、 β_1 型、そして、BOBのpseudo- β' 型と β_2 型は、飽和酸のアシル基と不飽和酸のオレイン酸がラメラ分離した三鎖長構造であるのに対し、SSSの β 型は二鎖長構造である。また、SSSの β 型の副格子は三斜晶系（T II: triclinic parallel）である。SOSとBOBのpseudo- β' 型、 β_2 型、および、 β_1 型の副格子は、オレイン酸ラメラの存在がその解析を複雑にしている。X線回折とラマンスペクトルの測定から、SOSとBOBのpseudo- β' 型の飽和酸ラメラが斜方晶系（O \perp : Orthorhombic perpendicular）で、 β_2 型と β_1 型の場合は三斜晶系（T II）であろうと考えられている^(3, 11-13)。ところで、WilleとLutton⁽⁶⁾のカカオ脂の長面間隔のデータは、V型とVI型が三鎖長構造である事を示している。カカオ脂のV型とVI型の副格子については直接的な証明がないが、V型とVI型の短面間隔とDSCでの融解挙動が、SOSの β_2 型と β_1 型との関係と非常に類似している。それ故、カカオ脂のV型は β_2 型と、また、VI型は β_2 型に対応し、副格子は三斜晶系（T II）と推定されている⁽²⁵⁻²⁸⁾。しかし、カカオ脂のII型、III型、および、IV型とpseudo- β' 型との関係はいまだ論じられていない。しかし、POP/POS/SOS混合系⁽¹⁴⁾の多形現象の研究から、II型、III型、および、IV型は γ 型とpseudo- β' 型に対応すると考えられる。

表4-2 カカオ脂、SOS、BOB、および、SSSの多形の結晶構造と融点

油脂の種類	カカオ脂 ^(a)		SOS ^(b)		BOB ^(c)		SSS ^(d)			
多形	II型	III型	IV型	V型	VI型	pseudo-β'型	β ₁ 型	pseudo-β'型	β ₂ 型	β型
長面間隔 (nm)	4.9	4.9	4.5	6.3	6.3	7.0	6.5	6.5	7.4	4.5
鎖長構造 ^(e)	d	d	d	t	t	t	t	t	t	d
副格子	ni ^{**}	ni ^{**}	ni ^{**}	(TII) [*]	(TII) [*]	(TII, 0L) [*]	(TII) [*]	(TII) [*]	(TII, 0L) [*]	(TII) [*]
融点 (°C)	23.3	25.5	27.3	33.8	36.3	36.5	41.0	43.0	50.5	53.0

(a) Wille と Lutton⁽⁶⁾

(b) Sato et al⁽¹³⁾; 純度99.9%のSOS試料でのデータ

(c) 王ら⁽³⁾; 純度71.5%のBOB試料でのデータ

(d) Small⁽⁷⁾

(e) d: 二鎖長構造, t: 三鎖長構造

(*) 対称型トリグリセライドは、三鎖長構造になると、副格子は飽和酸ラメラの部分とオレイン酸ラメラの部分とで差が生じる可能性がある。

三斜晶系(TII)、あるいは、斜方晶系(0L)の存在がラマンスペクトルとX線回折の測定で確認された多形は括弧で示した^(3,13)。

(**) ni: not identified (未同定)

S S Sの β 型は二鎖長構造でオレイン酸ラメラを持っていない。このことは、カカオ脂の主要トリグリセライドであるPOP、POS、および、SOSの安定型の結晶構造（三鎖長構造）と著しく異なる点である。これが、S S Sの β 型がカカオ脂の結晶化をほとんど促進する機能を発揮しなかった理由である。

二番目のグループのBOBに関しては、 β_2 型とpseudo- β' 型がカカオ脂の安定型（V型、VI型）の結晶と同様に三鎖長構造である。ただし、飽和酸のアシル鎖の鎖長がPOP、POS、および、SOSより、炭素数で4～6長い。炭素数で4以上異なるアシル基は、結晶化でラメラパッキングを不安定にすることが指摘されている⁽¹⁵⁾。この要因で、BOBの β_2 型とpseudo- β' 型がカカオ脂の結晶化の促進をやや減じているのだろうと考えられる。また、pseudo- β' 型と β_2 型の混在したSOSの粉末結晶の場合は、結晶構造はカカオ脂の安定型結晶と同様であるが、この2つの多形の熱力学的な安定性はSOSの β_1 型に劣る。それが、SOSの β_1 型のような著しい促進の機能発現にならない理由の一つだろう。また、SOSとBOBのpseudo- β' 型は飽和酸ラメラが斜方晶系（O \perp ）であり、これがカカオ脂の安定型の副格子（三斜晶系）と相違し、結晶成長における障害の要素となっていることも考えられる。

ところで、最も効果的なグループの粉末カカオ脂結晶のV型とVI型は、カカオ脂の安定な多形そのものであるから、特にその親和性について論じる必要はないだろう。さらに、カカオ脂のV型とVI型より効果の大きいSOSの β_1 型は、その結晶構造とアシル鎖の鎖長がカカオ脂の安定型の結晶と一致しているだけでなく、熱安定性がカカオ脂のV型とVI型より優れていることに起因すると考えられる。

第5節 まとめ

V型とVI型の粉末カカオ脂結晶、pseudo- β' 型と β_2 型が混在した粉末SOS

結晶、および、 β_1 型の粉末SOS結晶、さらに、pseudo- β' 型と β_2 型の粉末BOB結晶、そして比較のため、 β 型の粉末SSS結晶を調製し、これら粉末油脂結晶を種晶としてカカオ脂と、ダークチョコレートにシディングし、結晶化温度30°Cでカカオ脂とダークチョコレートの結晶化速度を粘度で測定した。

この結果、これらすべての粉末油脂結晶はカカオ脂とダークチョコレートの結晶化を促進する機能を示した。そして、促進機能の程度は次のように分類された。

(1)結晶化を著しく促進したグループ

- SOS (β_1 型) : 融点 42.0°C
- カカオ脂 (VI型) : 融点 34.0°C
- カカオ脂 (V型) : 融点 31.5°C

(2)つぎに結晶化を促進したグループ

- SOS (pseudo- β' 型+ β_2 型) : 融点 36.0°C (pseudo- β' 型)
融点 38.8°C (β_2 型)
- BOB (β_2 型) : 融点 51.4°C
- BOB (pseudo- β' 型) : 融点 51.7°C

(3)ほとんど結晶化を促進しないグループ

- SSS (β 型) : 融点 69.6°C

促進機能の差は、粉末油脂結晶の熱力学的な安定性と、粉末油脂結晶とカカオ脂結晶の安定型との結晶構造の一致性に由来することを結晶構造学的に考察した。

文献

- 1) C. Giddey, E.T. Clerc,
Int. Choco. Rev., 16, 548 (1961)

- 2) 橋本征雄,
油脂, 41, (10) 62 (1988)
- 3) 王兆宏, 佐藤清隆, 鷺信雄, 和泉次夫, 森弘之
油化学, 36, 43 (1987)
- 4) 蜂屋巖, 古谷野哲夫, 佐藤清隆,
油化学, 37, 431 (1988)
- 5) 蜂屋巖, 古谷野哲夫, 佐藤清隆,
油化学, 37, 613 (1988)
- 6) R.L. Wille, E.S. Lutton,
J. Am. Oil Chem. Soc., 43, 491 (1966)
- 7) M.D. Small,
“The Physical Chemistry of Lipids, in Handbook of Lipid Research
Vol. 4” ,
Plenum Press, New York (1986), p. 360-361
- 8) J. Garside, R.J. Davey,
Chem. Eng. Commun., 4, 393 (1980)
- 9) N. Garti, K. Sato,
“Crystallization and Polymorphism of Fats and Fatty Acids” ,
Marcel Dekker Inc., New York (1988), p. 204
- 10) N. Garti, K. Sato,
“Crystallization and Polymorphism of Fats and Fatty Acids” ,
Marcel Dekker Inc., New York (1988), p. 126-130
- 11) K. Sato,
Food Microstructure, 6, 151 (1987)
- 12) T. Koyano, I. Hachiya, T. Arishima, N. Sagi, K. Sato,
J. Am. Oil Chem. Soc., 66, 675 (1989)

- 13) K. Sato, T. Arishima, Z.H. Wang, K. Ojima, N. Sagi, H. Mori,
 J. Am. Oil Chem. Soc., 66, 664 (1989)
- 14) 鷺 信雄, 有島俊治, 森 弘之, 佐藤清孝
 油化学, 38, 306 (1989)
- 15) D.R. Kodali, T.G. Redgrave, D.M. Small,
 J. Am. Oil Chem. Soc., 61, 1078 (1984)

チョコレート工業の課題は、工場上のトリブス発生による生産性の低下と、製品の保存中の品質低下、特に、チョコレートの表面が白く曇り出した状態になるブランクブロームの発生に集約される。

製造工程のトリブスは、典型的には、チョコレートの製造の過程による発生で、成り立ちから製造の過程が密閉のままであり、製品が製造直後にブランクブロームを定めて不純品に変わってしまうこととなる。

これらの問題は、本質的に、製法工程での水分と脂肪の過剰な乾燥の不潔さに起因するものである。製造工程はチョコレートの品質の低下を防止を目的として、かつ、水分を除去するまでは乾燥に導くため、実質的に乾燥を最も重要な要素で認識せしめるものである。しかし、現在の製造工程では必ずしもこの目的が達成されず、トリブス発生の原因になる場合が多い。

ブランクブロームは、チョコレート中の水分で形成されたカカオ豆の巨大結晶が光を乱反射するため白くなる現象である。これは製造の環境条件の不潔さや製品が受ける熱的衝撃で生じて発生される。

1) S. Nishiyama, I. Ogura, K. Sato,
 J. Am. Oil Chem. Soc., in press.
 "Seeding Effects on Solidification Behavior of Cocoa Butter and
 Dark Chocolate" (I. Physical Properties of Dark Chocolate)
 Food Microstructure, in press.
 "Observation of Seeding Effects on Fat Phase of Dark Chocolate"

第5章 粉末油脂結晶によるチョコレート表面の改質*

第1節 緒言

チョコレート工業の課題は、工程上のトラブル発生による生産性の低下と、製品の保存中の品質劣化、特に、チョコレートの表面が白く粉がふいた様になるファットブルームの発現に集約される⁽¹⁻³⁾。

製造工程のトラブルは、具体的には、チョコレートの粘度の増加による作業不能や、成形型から製品の剝離が出来なかつたり、製品が製造直後にファットブルームを生じて不良品になってしまうことなどである。

これらの問題は、本質的に、固化工程でのカカオ脂の結晶化制御の不適切さに起因するものである。調温処理操作はチョコレートの良好な製造適性を保持しつつ、かつ、カカオ脂を安定な多形での固化に導くため、安定型の種晶を最適な数量で形成せしめるものである。しかし、現実の調温処理操作では必ずしもこの目的が達成されず、トラブル発生の原因になる場合が多い。

ファットブルームは、チョコレートの表面で形成されたカカオ脂の粗大結晶が光を乱反射するため白くなる現象である。これは調温処理操作条件の不適切さや製品がうける熱的要因で著しく促進される^(4,5)。

*) I. Hachiya, T. Koyano, K. Sato,

J. Am. Oil Chem. Soc., in press.

“Seeding Effects on Solidification Behavior of Cocoa Butter and Dark Chocolate: II. Physical Properties of Dark Chocolate”

Food Microstructure, in press.

“Observation of Seeding Effects on Fat Bloom of Dark Chocolate”

特に、市場の気温が高くなる日本では、ファットブルームの発生頻度が非常に高く、チョコレート工業はそのクレームに対し、相当の経済的負担を余儀なくされている。これまで、その発生機構は、温度上昇での多形の転移にともなうて生じると言われ、VからVI型への相転移^(4,6,7)が引金になることが報告されている。しかし、その詳細な機構は、いまだ解明されていない。また、ファットブルーム防止方法もV型→VI型への転移を抑制する乳化剤⁽⁸⁻¹⁰⁾の開発が主として行われてきたが、その効果はさしたるものではなく、本質的な解決にはまったく至っていない。

第3章と第4章で、粉末油脂結晶をシーディングしたカカオ脂の結晶化の速度の測定から、種晶に用いる粉末油脂結晶の熱安定性と結晶構造(多形)が本質的にカカオ脂の結晶化を規定する要因であることを明かにした^(11,12)。そして、シーディング法の製造への応用にかかわる基礎的なデータを、結晶化での粘度の測定で得た。

ここでは、各種の粉末油脂結晶の種晶としての機能特性をさらに明らかにする事を目的に、粉末油脂結晶のカカオ脂の多形制御機能と最終製品の表面形状を測定した。このため、まず、固化直後での成型型からの離型性とブルーム発生の有無の関係、および、製品の耐ブルーム性をチョコレートの多形の転移と、表面の微細形状の変化とを関連させながら比較し、チョコレートのファットブルーム機構とその防止法を解明した。

第2節 実験方法

2.1 ダークチョコレートの調製

試料ダークチョコレートは、チョコレート製造の常法通り、原料の混合物をローラーミルで25 μm 程度まで粉碎して作製した(カカオマス 33.00%、砂

糖 41.65 %、カカオ脂 24.85 %、大豆レシチン 0.50 %)。

2.2 粉末油脂結晶試料の種類

種晶として、第4章で調製した粉末カカオ脂結晶 (VI型)、粉末SOS結晶 (β_1 型)、粉末BOB結晶 (pseudo- β' 型と β_2 型)、および、粉末SSS結晶 (β 型)を用いた。

2.3 チョコレートの成形固化条件

60°Cの溶融ダークチョコレート250 gを回転式粘度計⁽¹³⁾に移し、126 rpmの攪拌でダークチョコレートを30°Cに冷却した。そして各種の粉末油脂結晶を試料ダークチョコレートのカカオ脂含量(43%)に対し、0.001 ~ 5 wt.%の添加量でシーディングし、ただちに攪拌速度を194rpmに増速して5分間攪拌して均一な分散をした。その後、試料をサンプリングし、厚さ0.3 mmの塩化ビニール樹脂製の成形型(低部21×36 mm、深さ6 mm、側面斜度10°)に4 gを充填し、15°Cの恒温槽で15分間冷却し、試料ダークチョコレートの固化での離型性、および、ファットブルームの発生の有無を観察した。

2.4 固化試料のエージング法

ファットブルームの発現がなく、しかも、良好な離型性を示した固化試料を、エージング (aging) のため、20°Cに1週間保持した。

2.5 ダークチョコレートの耐ブルーム評価試験法

エージングした固化試料の耐ブルーム性を比較するため、2通りの温度サイク

ル加速試験をプログラム制御式の恒温槽で行った。

(1)温度サイクル試験：加熱条件：32°C，12時間、冷却条件：20°C，12時間

(2)温度サイクル試験：加熱条件：38°C，12時間、冷却条件：20°C，12時間

ファットブルームの発生の有無と変色の程度の評価は、肉眼での試料表面の観察と、色差計での表面の色の測定からHunter⁽¹⁴⁾の方法で白色度 (whiteness Value) を算出しておこなった。

2.6 ダークチョコレートの多形を同定する方法

試料に用いたダークチョコレートの多形の同定は、DSC (昇温速度 5°C/分) で同定した。また、X線回折で多形を同定する場合は、測定に先立ち、チョコレート中の砂糖粒子で生じるノイズを除去する目的で、以下のGiddeyとClercの方法⁽¹⁵⁾での処理を行った：ダークチョコレートをナイフで削り、8メッシュ以下の粉末とし、これを2g 濾紙にとり、7～10°Cの冷水120 mLを流して砂糖を溶かした。

2.7 クライオSEMによるダークチョコレートの表面微細構造観測方法

ファットブルーム発生での、試料表面の微細形状の変化を、クライオSEM (-100～-130°C) で観察した。

以上、一連の実験方法の流れを、図5-1に示した。

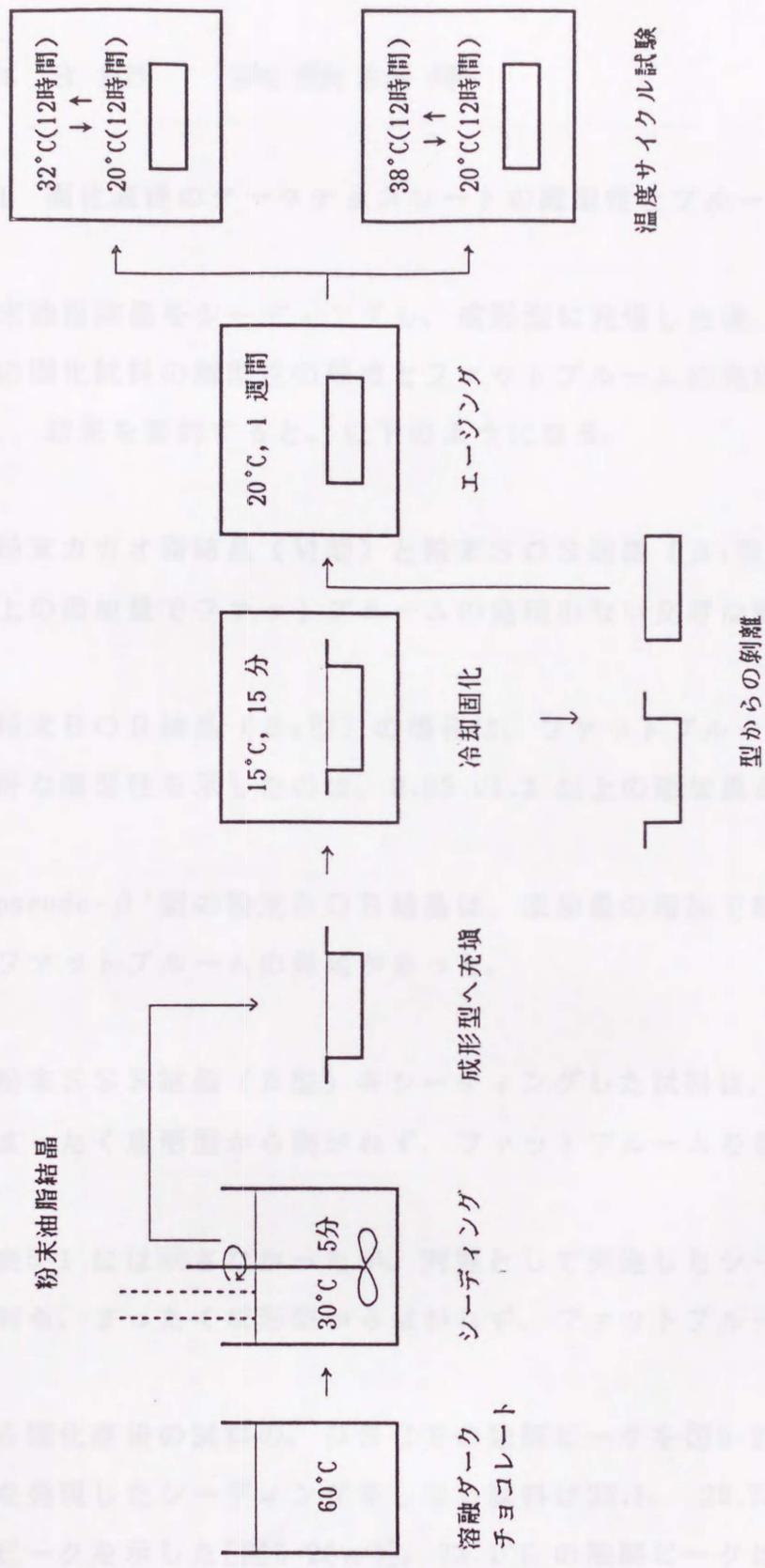


図5-1 粉末油脂結晶のシーディング法でのダークチョコレート₂の固化と耐ブルーム試験

第3節 実験結果

3.1 固化直後のダークチョコレートの離型性とブルーム発現状態

粉末油脂結晶をシーディングし、成型型に充填した後、15°Cで15分冷却した直後の固化試料の離型性の程度とファットブルームの発現状態を、表5-1にまとめた。結果を要約すると、以下のようなになる。

- 1)粉末カカオ脂結晶(VI型)と粉末SOS結晶(β_1 型)は、0.01 wt.%以上の添加量でファットブルームの発現のない良好な離型性を示した。
- 2)粉末BOB結晶(β_2 型)の場合は、ファットブルームの発現のない、良好な離型性を示したのは、0.05 wt.%以上の添加量からであった。
- 3)pseudo- β' 型の粉末BOB結晶は、添加量の増加で離型性を改善したが、ファットブルームの発現があった。
- 4)粉末SSS結晶(β 型)をシーディングした試料は、添加量に関係なく、まったく成型型から剥がれず、ファットブルームを発現した。
- 5)表5-1には示さなかったが、対照として実施したシーディングをしない試料も、まったく成型型からはがれず、ファットブルームを発現した。

これら固化直後の試料の、DSCでの融解ピークを図5-2に示す。ファットブルームを発現したシーディングをしない試料は23.1、29.7、および、34.1°Cに吸熱ピークを示した[図5-2(a)]。23.1°Cの融解ピークはカカオ脂の不安定型のIII型で、29.7°CはV型、そして、34.5°CはVI型に対応する⁽¹¹⁾。このシー

表5-1 粉末油脂結晶をシーディングし固化（15°C, 15分）したダークチヨコレートの離型性とフアットブルームの発現の程度

粉末油脂結晶の添加量 (wt.%) ^(a)	粉末油脂結晶の軸脂分子の種類と結晶型											
	粉末カカオ脂結晶 (VI型)		粉末SOS結晶 (β ₁ 型)		粉末BOB結晶 (β ₂ 型)		粉末BOB結晶 (pseudo-β'型)		粉末SSS結晶 (β型)			
	離型性	ブルーム	離型性	ブルーム	離型性	ブルーム	離型性	ブルーム	離型性	ブルーム	離型性	ブルーム
0.001	80	+	80	+	40	++						
0.005	80	+	80	+	80	+						
0.010	90	-	80	+	80	+						
0.050	90	-	90	-	90	-		0	0	0	++	++
0.100	80	-	90	-	90	-						
0.500	80	-	80	-	90	-		60	60	0	+	++
1.000	80	-	80	-	80	-				0	+	++
2.500	80	-	80	-	80	-			90	90	+	++
5.000	80	-	80	-	80	-			90	90	+	++

(a): ダークチヨコレートのカカオ脂含量 (43%) に対する添加量
 離型性: 成形型からはがれたダークチヨコレートの表面積の割合 (%)
 ブルーム: (-); フアットブルームの発現がない (+); わずかにフアットブルームが発現
 (++) ; 明かなフアットブルームの発現

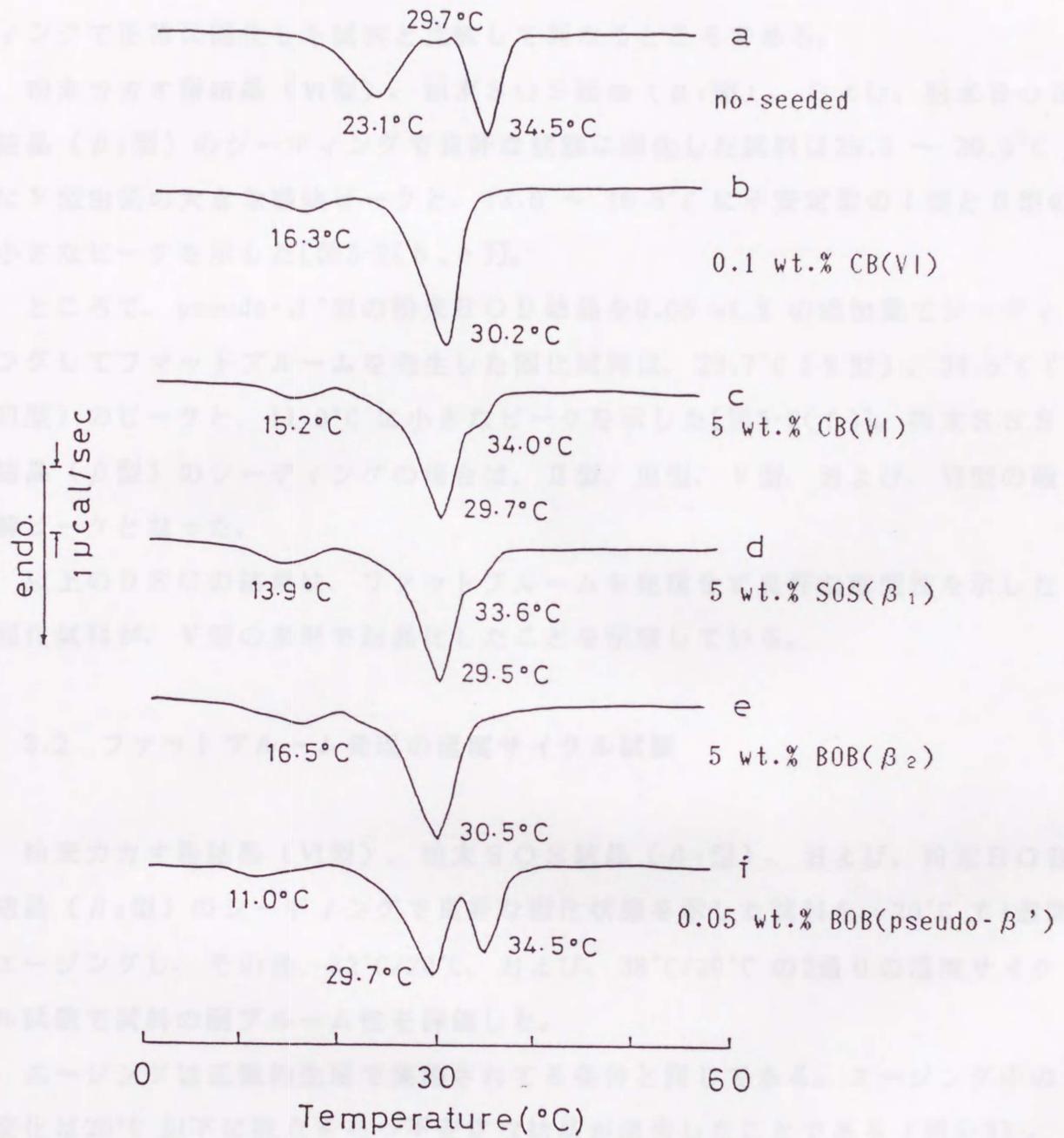


図5-2 シーディングしたダークチョコレートの冷却固化直後のDSCピーク

ディングをしない試料の融解挙動で、Ⅲ型とⅥ型が検出されたことは、シーディングで正常に固化した試料と比較して異なるところである。

粉末カカオ脂結晶（Ⅵ型）、粉末SOS結晶（ β_1 型）、および、粉末BOB結晶（ β_2 型）のシーディングで良好な状態に固化した試料は29.5 ~ 30.5°CにV型由来の大きな吸熱ピークと、13.9 ~ 16.5°Cに不安定型のⅠ型とⅡ型の小さなピークを示した[図5-2(b, e)]。

ところで、pseudo- β' 型の粉末BOB結晶を0.05 wt.%の添加量でシーディングしてファットブルームを発生した固化試料は、29.7°C（V型）、34.5°C（Ⅵ型）のピークと、11.0°Cに小さなピークを示した[図5-2(f)]。粉末SSS結晶（ β 型）のシーディングの場合は、Ⅱ型、Ⅲ型、V型、および、Ⅵ型の融解ピークとなった。

以上のDSCの結果は、ファットブルームを発現せず良好な離型性を示した固化試料が、V型の多形で結晶化したことを示唆している。

3.2 ファットブルーム発現の温度サイクル試験

粉末カカオ脂結晶（Ⅵ型）、粉末SOS結晶（ β_1 型）、および、粉末BOB結晶（ β_2 型）のシーディングで良好な固化状態を示した試料を、20°Cで1週間エージングし、その後、32°C/20°C、および、38°C/20°Cの2通りの温度サイクル試験で試料の耐ブルーム性を評価した。

エージングは工業的生産で実施されてる条件と同じである。エージング中の変化は20°C以下に融点をもつ不安定な結晶が消失したことである（図5-3）。しかし、粉末カカオ脂結晶（Ⅵ型）と粉末SOS結晶（ β_1 型）の5 wt.%の添加量で生じたⅥ型の小さなピークは、エージングしても消えなかった。

2通りの温度サイクル試験での試料の耐ブルーム性の結果を、表5-2から表5-4に示した。表5-2はカカオ脂（Ⅵ型）をシーディングした試料の場合であり、表5-3は、SOS（ β_1 型）、さらに、表5-4はBOB（ β_2 型）の場合である。

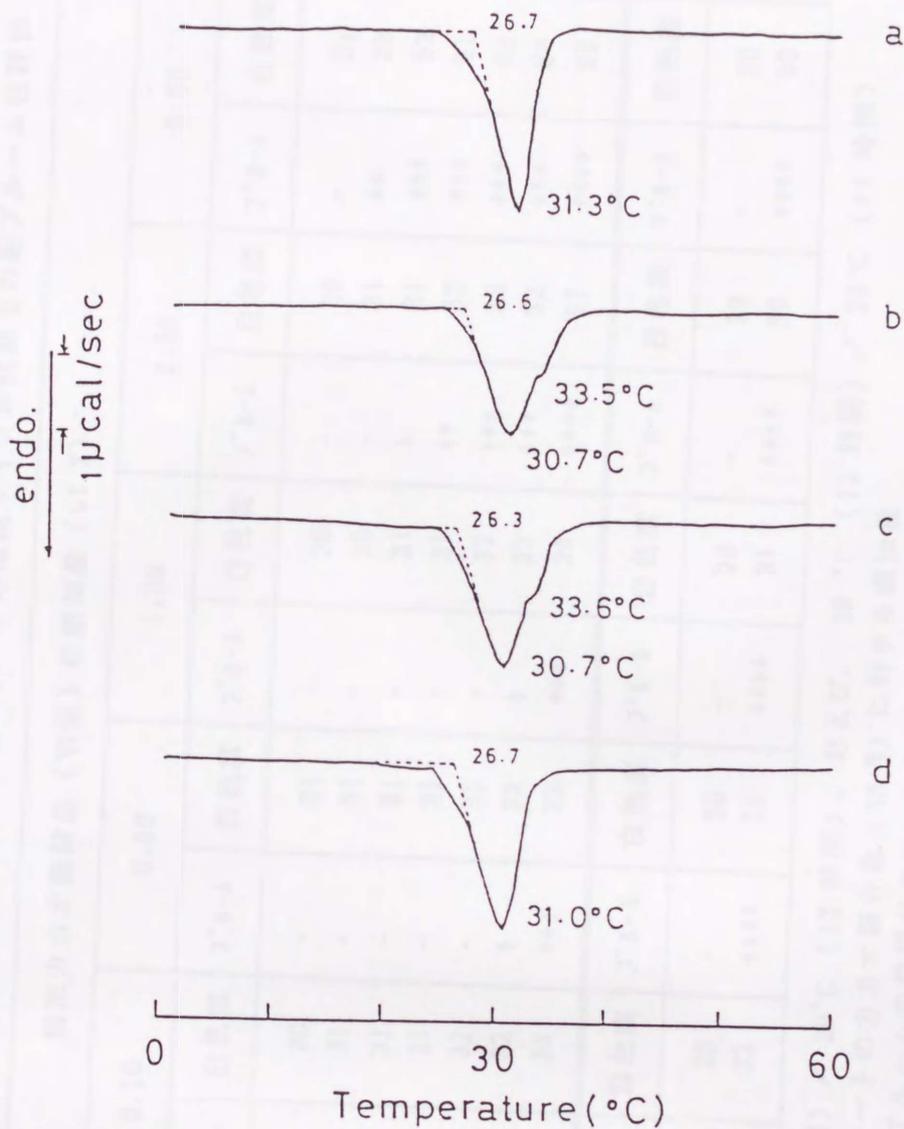


図5-3 粉末油脂結晶をシーディングしたダークチョコレート（15°C、15分の固化の後、20°Cで7日間エージングした試料）のDSCピーク

- (a): 粉末カカオ脂結晶（VI型） 0.1 wt.% の添加量
- (b): 粉末カカオ脂結晶（VI型） 5 wt.% の添加量
- (c): SOS（ β_1 型）の粉末油脂 5 wt.% の添加量
- (d): BOB（ β_2 型）の粉末油脂 5 wt.% の添加量

表5-2 粉末カカオ脂結晶 (VI型) をシーディングしたダークチョコレート の温度サイクル試験での耐ブルーム性評価

温度サイクル試験回数		粉末カカオ脂結晶 (VI型) の添加量 (wt.%)											
		0.05		0.10		0.50		1.00		2.50		5.00	
		ブルーム	白色度	ブルーム	白色度	ブルーム	白色度	ブルーム	白色度	ブルーム	白色度	ブルーム	白色度
32°C/20°C	0	-	29	-	30	-	31	-	30	-	30	-	31
	1	-	30	-	31	-	31	-	30	-	31	++	33
	2	-	31	-	31	-	31	-	31	+	31	+++	52
	3	-	31	-	31	-	31	-	31	++	32	+++	61
	4	-	31	-	32	-	31	-	32	+++	39	+++	63
	5	+	32	+	32	+	32	+	32	+++	52	+++	64
	6	+++	34	+++	35	+++	33	+++	34	++++	57	++++	65
38°C/20°C	0	-	29	-	29	-	30	-	29	-	29	-	30
	1	++++	31	++++	32	++++	31	++++	31	++++	30	++++	30

温度サイクル試験条件: 32°C (12時間) / 20°C (12時間)、および、38°C (12時間) / 20°C (12時間)

(*) : ダークチョコレートのカカオ脂含量 (43%) に対する添加量

ブルーム: (-); ファットブルームの発現がない (+); わずかにファットブルームが発現

(++) ; 明かなファットブルームの発現 (+++); 強くファットブルームが発現

(++++); 非常に強くファットブルームが発現

白色度: 色差計にて測定 (14)

表5-3 粉末SOS結晶 (β_1 型) をシーディングしたダークチヨコレートの温度サイクル試験での耐ブルーム性評価

温度サイクル試験回数		粉末SOS結晶 (β_1 型) の添加量 (wt.%)											
		0.05		0.10		0.50		1.00		2.50		5.00	
		ブルーム	白色度	ブルーム	白色度	ブルーム	白色度	ブルーム	白色度	ブルーム	白色度	ブルーム	白色度
32°C/20°C	0	-	30	-	30	-	30	-	30	-	30	-	31
	1	-	31	-	31	-	31	-	31	+	32	+	60
	2	-	31	-	31	-	31	-	32	+++	43	+++	63
	3	-	30	-	31	-	30	-	31	++++	59	++++	62
	4	-	32	-	32	-	32	-	32	++++	63	++++	64
	5	+	32	+	32	+	32	+	34	++++	63	++++	64
	6	+++	32	++	33	++	33	++++	51	++++	64	++++	64
38°C/20°C	0	-	29	-	29	-	30	-	30	-	30	-	31
	1	++++	30	++++	31	++++	32	++++	31	++++	32	++++	33

温度サイクル試験条件: 32°C (12時間) / 20°C (12時間)、および、38°C (12時間) / 20°C (12時間)

(*) : ダークチヨコレートのカカオ脂含量 (43%) に対する添加量

ブルーム: (-); ファットブルームの発現がない (+); わずかにファットブルームが発現
 (++) ; 明かなファットブルームの発現 (+++); 強くファットブルームが発現
 (++++); 非常に強くファットブルームが発現

白色度: 色差計にて測定(14)

表5-4 粉末BOB結晶 (β_2 型) をシーディングしたダークチョコレートでの温度サイクル試験での耐ブルーム性評価

温度サイクル試験回数		粉末BOB結晶 (β_2 型) の添加量 (wt.%) *											
		0.05		0.10		0.50		1.00		2.50		5.00	
		ブルーム	白濁度	ブルーム	白濁度	ブルーム	白濁度	ブルーム	白濁度	ブルーム	白濁度	ブルーム	白濁度
32°C/20°C		-	29	-	30	-	30	-	30	-	30	-	30
0		-	29	-	30	-	30	-	30	-	30	-	30
1		-	30	-	30	-	30	-	30	-	30	-	31
2		+	30	-	31	-	31	-	30	-	31	-	31
3		+		-		-		-		-		-	
4		+	31	+	32	-	32	-	31	-	31	-	31
5		++	32	+	32	+	31	-	31	-	31	-	32
6		++++	35	+	32	+	31	-	31	-	31	-	32
38°C/20°C		ブルーム	白濁度	ブルーム	白濁度	ブルーム	白濁度	ブルーム	白濁度	ブルーム	白濁度	ブルーム	白濁度
0		-	29	-	29	-	29	-	29	-	29	-	30
1		++++	33	++++	32	++++	31	++++	31	+	31	-	31

温度サイクル試験条件: 32°C (12時間) / 20°C (12時間)、および、38°C (12時間) / 20°C (12時間)

(*): ダークチョコレートのカカオ脂含量 (43%) に対する添加量

ブルーム: (-); ファットブルームの発現がない (+); わずかにファットブルームが発現

(++); 明かなファットブルームの発現 (+++); 強くファットブルームが発現

(++++); 非常に強くファットブルームが発現

白濁度: 色差計にて測定 (14)

粉末カカオ脂結晶（VI型）と粉末SOS結晶（ β_1 型）の耐ブルーム性改善機能は非常に良く類似した。すなわち、32°C/20°Cの温度サイクル試験では、粉末油脂結晶の添加量が0.05 ~ 1 wt.% の場合に、4サイクルまでブルームは発生しなかった。しかし、0.01 wt.%、2.5 wt.%、および、5 wt.% の添加量では、試料の耐ブルーム性が低下した。特に、添加量が多い場合に耐ブルーム性の低下は顕著であり、5 wt.% の添加量の場合は1サイクルでブルームが発現した。ところで、38°C/20°C の温度サイクル試験の場合は、粉末油脂結晶の添加量の多寡にかかわらず、試料は一様にファットブルームを発現してしまった。

一方、粉末BOB結晶（ β_2 型）をシーディングした試料は、32°C/20°C、および、38°C/20°C の温度サイクル試験で、顕著な耐ブルーム性の向上を示した。特に、1 wt.%、2.5 wt.%、および、5 wt.% の添加量をシーディングした試料は、32°C/20°C の温度サイクル試験では6サイクルでもファットブルームを発現しなかった。また、38°C/20°C の温度サイクル試験では、添加量が少ない試料でファットブルームが発現したが、5 wt.% の添加量の試料はファットブルームの発現はまったくなかった。

3.3 ファットブルームの多形

粉末カカオ脂結晶（VI型）、粉末SOS結晶（ β_1 型）、および、粉末BOB結晶（ β_2 型）を5 wt.% の添加量でシーディングした試料につき、32°C/20°C の温度サイクル試験で6サイクル、38/20°C のサイクル試験では1サイクルの温度処理を行った。そして、これら試料の融解挙動をDSCで測定し図5-4 にその結果を示した。さらに、図5-5 にこれら試料のX線回折パターンを示した。

32°C/20°C の温度サイクル試験（6サイクル）でファットブルームを発現した粉末カカオ脂結晶（VI型）、または、粉末SOS結晶（ β_1 型）をシーディングした試料は29.0 ~ 29.6°C にV型の小さな融解ピークと、33.4 ~ 33.6°C にVI型の大きな融解ピークを示した[図5-4(a),(b)]。そしてファットブルームが

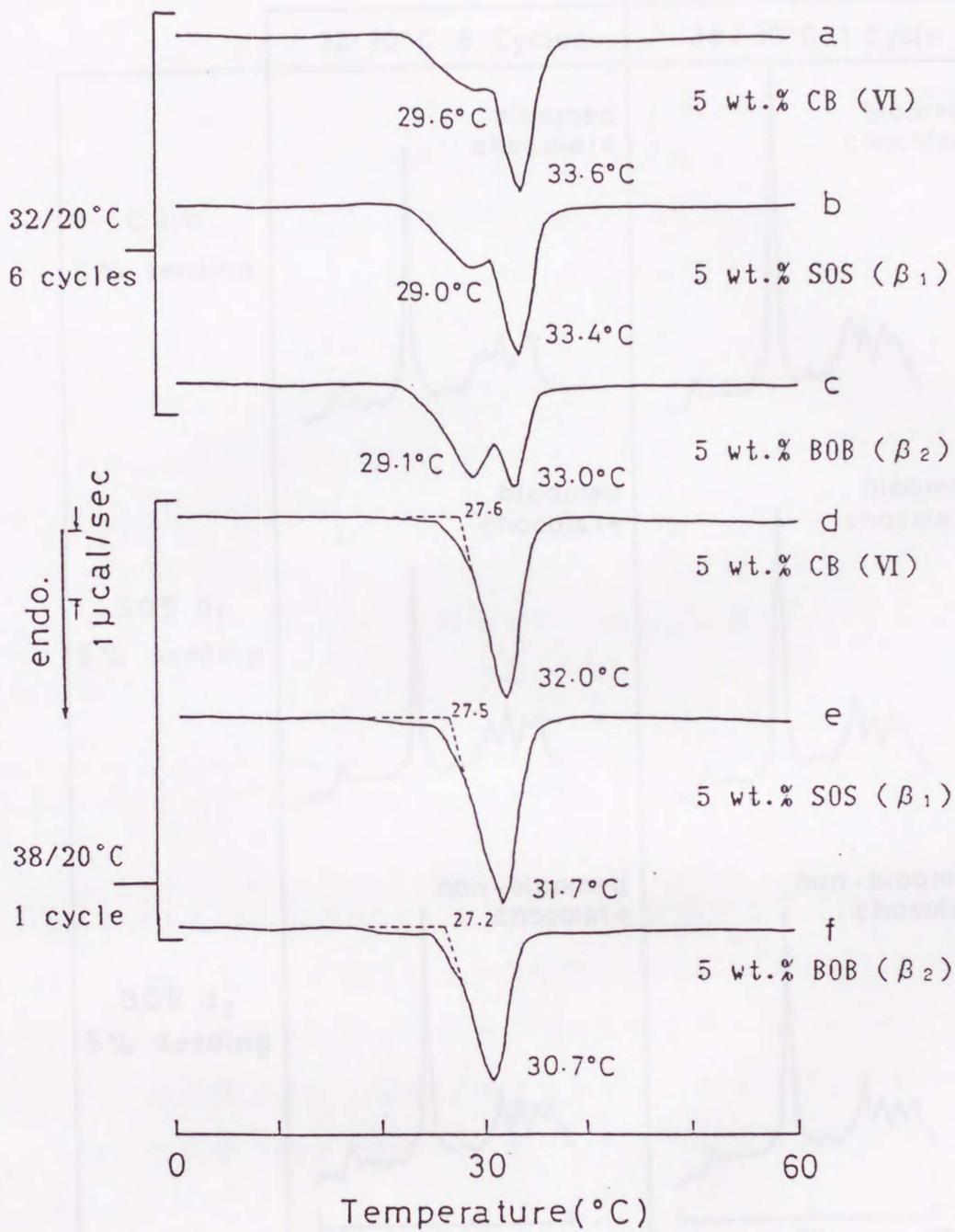


図5-4 温度サイクル試験をしたダークチョコレートのDSCピーク

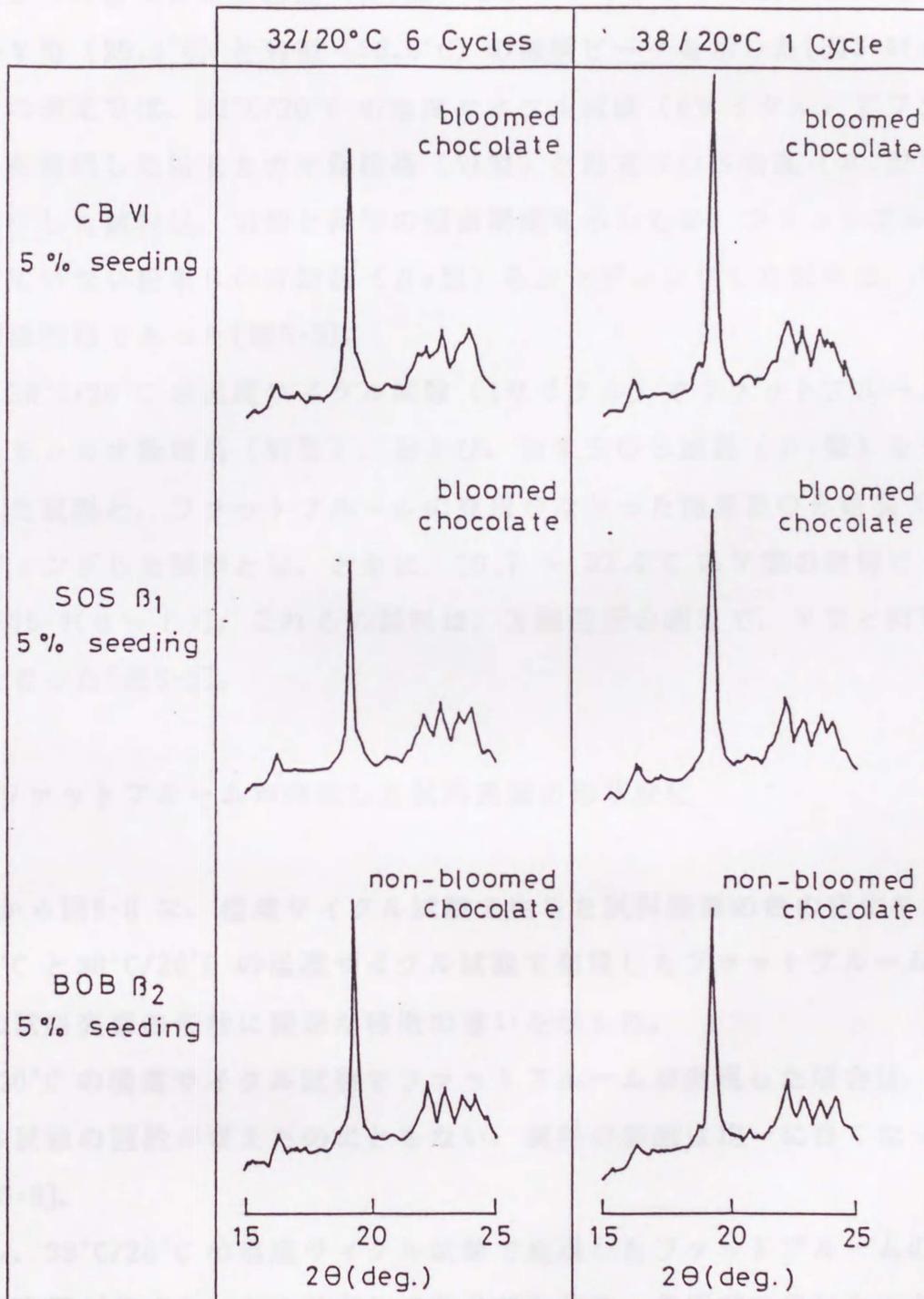


図5-5 温度サイクル試験をしたダークチョコレートのX線回折パターン

発現しなかった粉末B O B結晶 (β_2 型) をシーディングした試料は、同じ程度の面積のV型 (29.1°C) とVI型 (33.0°C) の融解ピークを示した[図5-4(c)]。X線回折の測定では、 $32^\circ\text{C}/20^\circ\text{C}$ の温度サイクル試験 (6サイクル) でファットブルームを発現した粉末カカオ脂結晶 (VI型) と粉末S O S結晶 (β_1 型) をシーディングした試料は、VI型と同等の短面間隔を示したが、ファットブルームを発現していない粉末B O B結晶 (β_2 型) をシーディングした試料は、V型と同等の短面間隔であった[図5-5]。

一方、 $38^\circ\text{C}/20^\circ\text{C}$ の温度サイクル試験 (1サイクル) でファットブルームを発現した粉末カカオ脂結晶 (VI型)、および、粉末S O S結晶 (β_1 型) をシーディングした試料と、ファットブルームの発現がなかった粉末B O B結晶 (β_2 型) をシーディングした試料とは、ともに、 $30.7 \sim 32.0^\circ\text{C}$ にV型の融解ピークを示した[図5-4(d~f)]。これらの試料は、X線回折の測定で、V型と同等の短面間隔となった[図5-5]。

3.4 ファットブルームが発現した試料表面の形状変化

図5-6から図5-9に、温度サイクル試験で生じた試料表面の色の変化を示した。 $32^\circ\text{C}/20^\circ\text{C}$ と $38^\circ\text{C}/20^\circ\text{C}$ の温度サイクル試験で発現したファットブルームはそれぞれの試料表面の形状に顕著な特徴の違いを示した。

$32^\circ\text{C}/20^\circ\text{C}$ の温度サイクル試験でファットブルームが発現した場合は、温度サイクル試験の回数が増えたのにもとめない、試料の表面は均一に白くなった[図5-6~図5-8]。

しかし、 $38^\circ\text{C}/20^\circ\text{C}$ の温度サイクル試験で発現したファットブルームの場合は、試料表面がなめらかさを消失して凹凸状となり、亀甲状の白いネットワークが生じた[図5-9]。

図5-10から図5-16に、温度サイクル試験をしていない正常な試料と、温度サイクル試験を行った各種試料のクライオSEMの観察写真を示した。無処理の

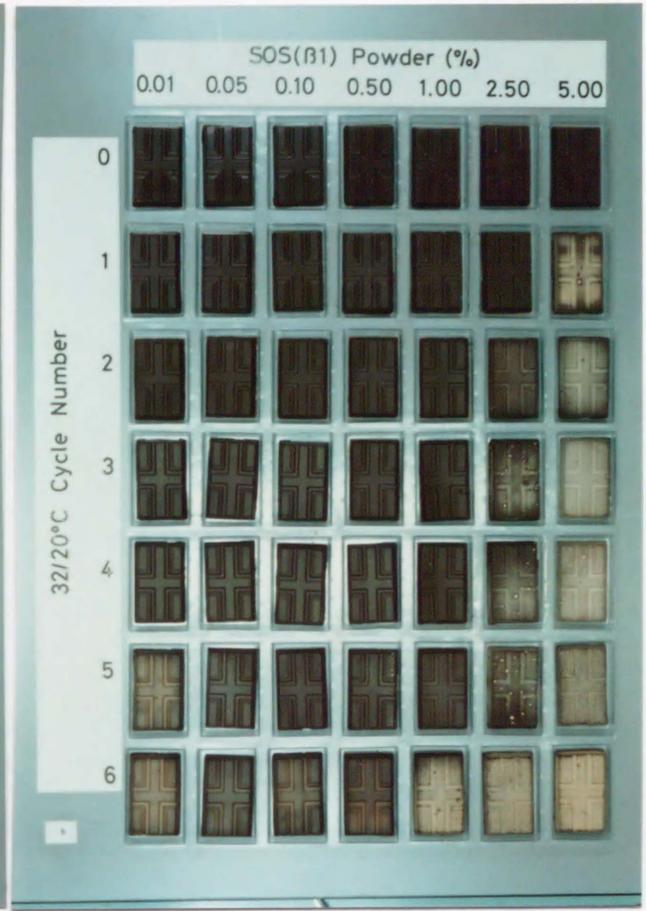


図5-6 粉末カカオ脂結晶（VI型）をシーディングした試料の温度サイクル試験（32°C/20°C）

図5-7 粉末SOS結晶（β₁型）をシーディングした試料の温度サイクル試験（32°C/20°C）



図5-8 粉末BOB結晶 (β_2 型) をシーディングした試料の温度サイクル試験 (32°C/20°C)



図5-9 粉末油脂結晶をシーディングした試料の温度サイクル試験 (38°C/20°C)

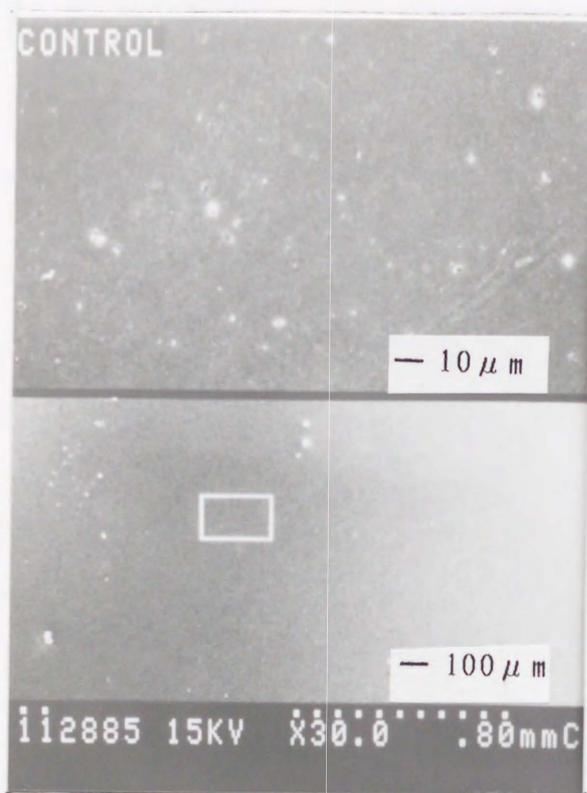


図5-10 クライオSEMによる対照ダークチョコレート（無処理、正常試料）の表面形状観察

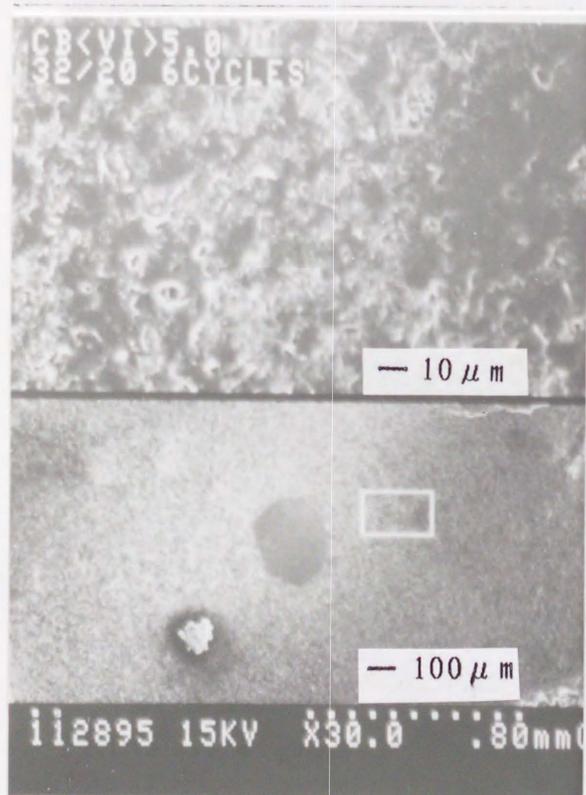


図5-11 クライオSEMでの粉末カカオ脂結晶（VI型）を5 wt.%の添加量でシーディングした試料の32/20°C温度サイクル試験（6サイクル）で発現したファットブルームの表面形状観察

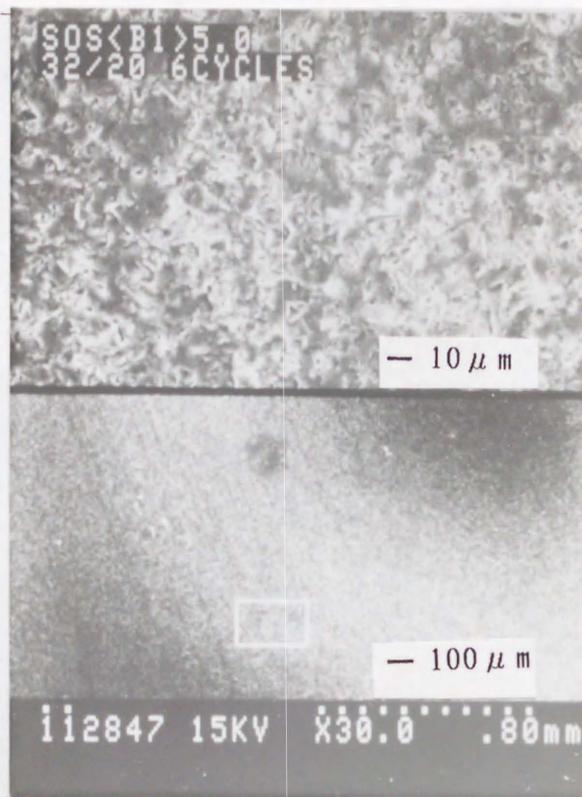


図5-12 クライオSEMでの粉末SOS結晶 (β_1 型) を 5 wt.% の添加量でシーディングした試料の32/20 $^{\circ}$ C 温度サイクル試験 (6サイクル) で発現したファットブルームの表面形状観察

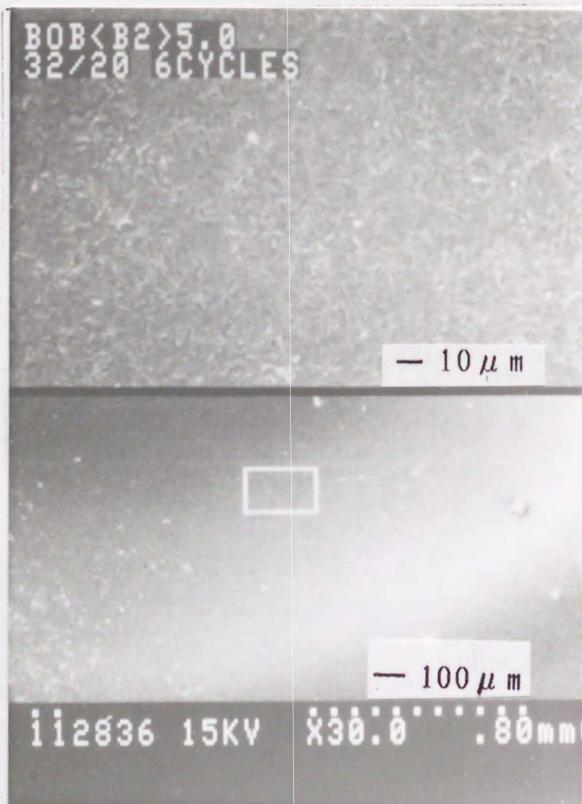


図5-13 クライオSEMでの粉末BOB結晶 (β_2 型) を 5 wt.% の添加量でシーディングした試料の32/20 $^{\circ}$ C 温度サイクル試験 (6サイクル) でファットブルームが発現しなかった表面形状の観察

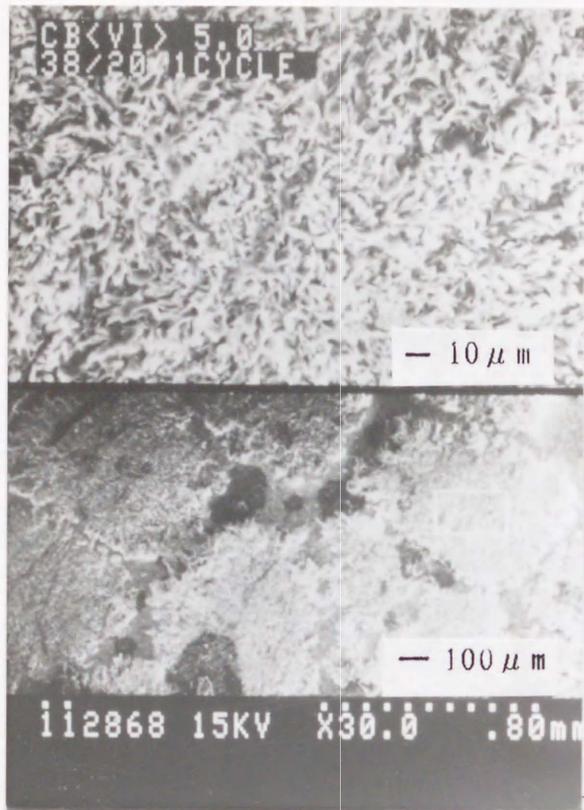


図5-14 クライオSEMでの粉末カカオ脂結晶（VI型）を5 wt.%の添加量でシーディングした試料の38/20°C温度サイクル試験（1サイクル）で発現したファットブルームの表面形状観察

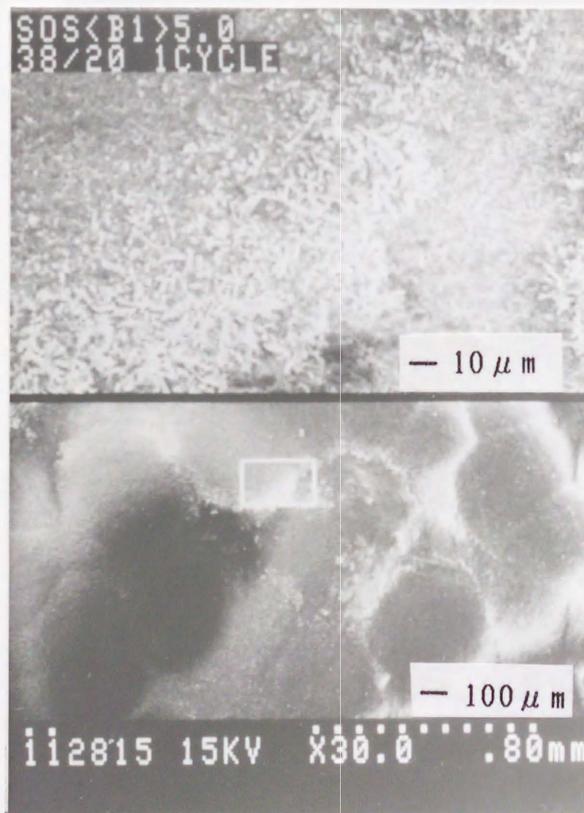


図5-15 クライオSEMでの粉末SOS結晶（ β_1 型）を5 wt.%の添加量でシーディングした試料の38/20°C温度サイクル試験（1サイクル）で発現したファットブルームの表面形状観察

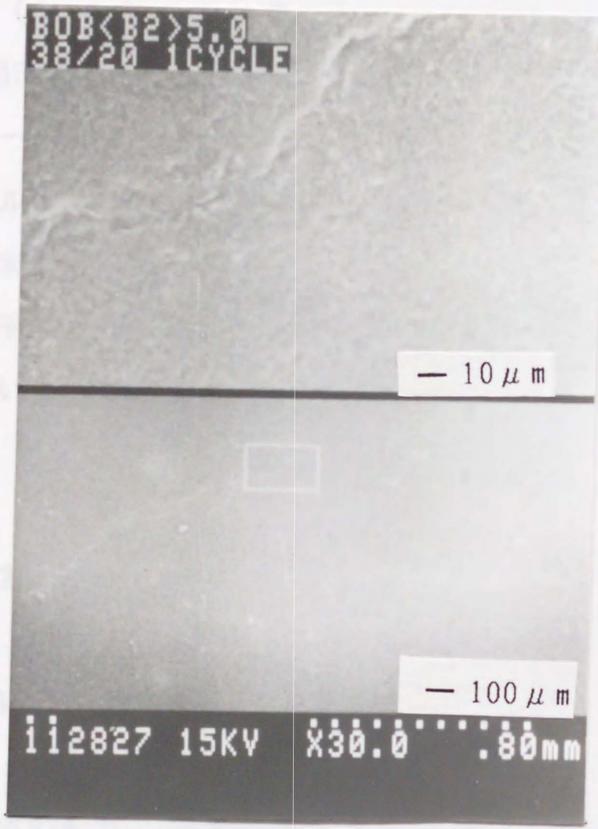


図5-16 クライオSEMでの粉末BOB結晶 (β_2 型) を 5 wt.% の添加量でシーディングした試料の38/20 °C 温度サイクル試験 (1サイクル) でファットブルームが発現しなかった表面形状の観察

試料は、高倍率の観察でも、非常になめらかな表面形状を示している[図5-10]。

32/20°C の温度サイクル試験（6サイクル）でファットブルームを発現した粉末カカオ脂結晶（VI型）と粉末SOS結晶（ β_1 型）をシーディング（5 wt.% の添加量）した試料は、不規則にスレートを敷き詰めたような粗い表面形状となった[図5-11～図5-12]。38°C/20°C の温度サイクル試験でファットブルームを発現した粉末カカオ脂結晶（VI型）と粉末SOS結晶（ β_1 型）をシーディング（5 wt.% の添加量）した試料では、試料表面に針状の結晶成長が観察された[図5-14, 図5-15]。

一方、32°C/20°C の温度サイクル試験（6サイクル）と38°C/20°C の温度サイクル試験（1サイクル）でファットブルームが発現しなかった試料、すなわち、粉末BOB結晶（ β_2 型）をシーディング（5 wt.%）した試料の表面形状は十分な平滑性を保持していた[図5-12, 図5-16]。ただし、温度サイクル試験をしていない正常な試料に比べると、その試料表面はいくぶん粗くなっていた。

第4節 考察

4.1 ダークチョコレートの多形

表5-5 に、種晶に用いた粉末油脂結晶と固化したダークチョコレートの多形との関係をまとめた。これらの関係は、複雑である。粉末カカオ脂結晶（VI型）、粉末SOS結晶（ β_1 型）、および、粉末BOB結晶（ β_2 型）のシーディングはダークチョコレートをV型の多形の固化に導いている。この結果は、シーディングをしない試料がVI型とIII型で固化し、しかも、ファットブルームを発現したこととは明らかに異なっている。シーディングをしない試料でのVI型は、おそらく、融液カカオ脂が直接VI型の多形で固化したのではなく⁽⁶⁾、V型からの相転移で生じたものと考えられる。これは、シーディングをしない場合の融

液カカオ脂の結晶化速度が著しく遅くなったこと⁽¹¹⁾とも関連している。

カカオ脂 (VI型)、SOS (β_1 型)、BOB (β_2 型)、BOB (pseudo- β' 型)、および、SSS (β 型)の粉末油脂結晶のシーディングの後固化したダークチョコレートの多形は、それぞれで違っている。この差がはっきりし

表5-5 粉末油脂結晶の種類とシーディングしたダークチョコレートの多形

粉末油脂結晶の種類	粉末油脂結晶の添加量	
	0.1 wt%	5 wt%
シーディングをしない場合	VI型, III型 >> V型	
カカオ脂 (VI型)	V型	V型 >> VI型
SOS (β_1 型)	V型	V型 >> VI型
BOB (pseudo- β' 型)	V型 > VI型	V型 > III型
BOB (β_2 型)	V型	V型
SSS (β 型)	III型 > II型 > V型	V型, III型 > II型, VI型

ているのは、0.1 wt.% の添加量の場合である。粉末カカオ脂結晶（VI型）、粉末SOS結晶（ β_1 型）、および、粉末BOB結晶（ β_2 型）の場合は、試料ダークチョコレートはV型で固化したが、pseudo- β' 型の粉末BOB結晶、および、粉末SSS結晶（ β 型）をシーディングした試料はV型と同時にそれ以外の結晶型も形成した。

これは、種晶の結晶構造に由来して生じた結果と考えられる。カカオ脂のV型とVI型、SOSの β_2 型と β_1 型、そして、BOBの β_2 型の結晶構造はともに三鎖長構造で副格子は三斜晶系（T II）である⁽¹⁶⁻¹⁸⁾。この結晶構造の類似性がダークチョコレート中のカカオ脂を好ましいV型の固化に導いた。

粉末カカオ脂結晶（VI型）を5 wt.% の添加量でシーディングした試料では、大きなV型の融解ピークとVI型の小さな融解ピークを示した。VI型の小さな融解ピークが生じた理由は、粉末カカオ脂結晶（VI型）を添加し、これを30°Cで5分間攪拌分散した段階でダークチョコレート中のカカオ脂の一部がVI型で結晶化したためと考えられる。粉末SOS結晶（ β_1 型）のシーディング（5 wt.%）でも、試料はV型の融解ピークの他にVI型の小さなピークも示したが、カカオ脂のVI型とSOSの β_1 型の結晶構造は同じなので、粉末カカオ脂結晶（VI型）を添加した場合とまったく同じ理由に起因すると理解されうる^(17, 19)。

粉末SSS結晶（ β 型）のシーディングでファットブルームを発現したダークチョコレートがII型、III型、および、VI型の融解ピークを示したのは、次の二つの理由からと考えられる。まず、SSSの β 型は二鎖長構造⁽²⁰⁾なのでカカオ脂の二鎖長構造のII型とIII型⁽⁶⁾になじみ易いことによる。もう一つは、SSSの β 型の副格子は三斜晶系（T II）なので、カカオ脂のVI型（副格子はT II）を形成したのだろう。ところで、粉末SSS結晶（ β 型）は、カカオ脂の結晶化を促進する機能は著しく小さかった⁽¹²⁾。これは、SSSの β 型とカカオ脂との相互作用が非常に弱いことを意味している。

さて、固化直後のダークチョコレートが示した11 ~ 16°Cに融解ピークをもつ多形についてであるが、これは、DSC測定のため試料を-20°Cに急冷した

際、試料中の融液部分のカカオ脂が不安定な多形で結晶化したことで生じたものと考えられる。

4.2 ファットブルームの発生機構

カカオ脂のファットブルームの基本的な発生機構は、安定性の劣る結晶が消失すると同時に、より安定な結晶が成長したためである。最も、一般的には、VI型の結晶成長になる^(4, 6, 7)。特殊な場合には、II型、III型、IV型からV型への結晶成長をともなった相転移でのファットブルームの発現もある⁽¹⁰⁾。

粉末油脂結晶をシーディングしたチョコレートファットブルームの発現は、V型から転移したVI型の結晶成長による場合だけでなく、シーディングした粉末油脂結晶の種晶が成長して粗大な結晶粒となることも考えられる。

そして、結晶粒の成長には融液油脂分子の存在が不可欠である。融液油脂分子は二通りの経路で供給される。一つは、安定性の劣る結晶が融液媒介転移でより安定な多形へ相変態する場合であり、もう一つは、オストワルドの結晶成長理論⁽²¹⁾で説明されるが、同じ多形の場合、小さな結晶（表面エネルギーが大きい）は溶解し、より大きな結晶（表面エネルギーが小さい）表面で結晶化する場合である。この二つの経路で生じる油脂分子はチョコレートの表面へと移行して結晶粒を粗大にし、ファットブルームが形成する。

4.3 粉末油脂結晶の耐ブルーム性改質機能

32°C/20°Cの温度サイクル試験の場合は、粉末カカオ脂結晶（VI型）、粉末SOS結晶（ β_1 型）、さらに、粉末BOB結晶（ β_2 型）の種晶はそれぞれ異なった耐ブルーム性改質機能を示した。

(a)粉末カカオ脂結晶（VI型）、粉末SOS結晶（ β_1 型）；

0.05 ~ 1 wt.%の添加量の場合、4サイクルまでファットブルームは発現

しなかった。しかし、2.5 wt.%、および、5 wt.% の添加量では、試料の耐ブルーム性が著しく低下した。特に、5 wt.% の添加量の場合は、1サイクルでファットブルームが発現した。

(b) 粉末BOB結晶 (β_2 型) ;

添加量が0.5 wt.% 以下の場合に、2サイクル (0.05 wt.%)、あるいは、5サイクル (0.5 wt.%) で、ファットブルームが発現した。しかし、1 wt.% 以上の添加量では、試料の耐ブルーム性が著しく向上し、6サイクルでもファットブルームは発現しなかった。

表5-6 に温度サイクル試験条件と、試験経過にともなうダークチョコレートの多形の変化とをまとめた。

表5-6 粉末油脂結晶を種晶としてシーディングしたダークチョコレートの温度サイクル試験での多形の変化

粉末油脂結晶の種類	温度サイクル試験条件と試料の多形	
	32°C/20°C, 6サイクル	38°C/20°C, 1サイクル
SOS (β_1 型)	VI >> V	V
カカオ脂 (VI型)	VI >> V	V
BOB (β_2 型)	V = VI	V

粉末カカオ脂結晶 (VI型) と粉末SOS結晶 (β_1 型) をシーディングした試料は、ファットブルームが発現して、VI型が主体でV型がわずかに残る多形となった。一方、ファットブルームを発現しなかった粉末BOB結晶 (β_2 型) をシーディングした試料では、V型とVI型が同じ量であった。ところで、温度サ

イクル試験にかける以前の試料ダークチョコレートの多形は表5-5 に示した様にV型であった。これらの結果は、粉末カカオ脂結晶（VI型）と粉末SOS結晶（ β_1 型）をシーディングした試料では、32°C/20°Cの温度サイクル試験において、V型→VI型への相転移を生じた過程でファットブルームが形成されたことを意味するものである。粉末カカオ脂結晶（VI型）と粉末SOS結晶（ β_1 型）をシーディングした試料では、ファットブルームが発現しなかったサイクル回数時点でもV型→VI型への相転移は進行していたと思われる。しかし、サイクル回数が多くなるにつれて、小さな結晶が消失し、より大きなVI型の結晶の成長が促進され最終的にファットブルームとなった。また、粉末カカオ脂結晶（VI型）と粉末SOS結晶（ β_1 型）の添加量の多い試料では、過剰な種晶の存在が、温度サイクル試験中、ファットブルームとなる粗大結晶粒の形成に作用した。

38°C/20°Cの温度サイクル試験では、粉末BOB結晶（ β_2 型）を5 wt.% 添加した場合を除いて、まったく、粉末油脂結晶のシーディングによる試料ダークチョコレートの耐ブルーム性の改質は見られなかった。カカオ脂の融点以上の加熱処理条件では、粉末BOB結晶（ β_2 型）の5 wt.% 添加の場合を除いて、シーディングした粉末油脂結晶（種晶）が、38°Cの熱で融解したか、融液カカオ脂に溶解したと考えられる。種晶として作用する粉末油脂結晶が消失したため、続いての20°Cの冷却段階で、ダークチョコレート中のカカオ脂は不安定な多形で結晶化し、これが、V型に相転移する過程で粗大結晶となりファットブルームを発現した。

しかし、粉末BOB結晶（ β_2 型）を5 wt.%の添加量でシーディングした試料では38°Cの温度処理でも粉末BOB結晶（ β_2 型）の一部は溶解しなかったと考えられる。この溶解せず残った粉末BOB結晶（ β_2 型）が、20°Cの冷却段階で、再び種晶として機能しダークチョコレートをファットブルームの発現のない良好な固化（V型）に導いた。

第5節 まとめ

粉末油脂結晶をシーディングして固化したダークチョコレートの多形、成型型からの離型性、そして、 $32^{\circ}\text{C}/20^{\circ}\text{C}$ と $38^{\circ}\text{C}/20^{\circ}\text{C}$ の温度サイクル試験での耐ブルーム性を検討した。

粉末油脂結晶として用いた油脂は、カカオ脂のVI型、SOSの β_1 型、BOBのpseudo- β' 型と β_2 型、および、SSSの β 型である。粉末カカオ脂結晶(VI型)と粉末SOS結晶(β_1 型)、そして、粉末BOB結晶(β_2 型)は、ダークチョコレートを、工業的な冷却条件(15°C , 15 min)で良好な離型性とファットブルームの発現のないV型の多形の結晶化に導いた。

粉末油脂結晶の耐ブルーム性の改質機能に関しては、 $32^{\circ}\text{C}/20^{\circ}\text{C}$ の温度サイクル試験の場合、粉末カカオ脂結晶(VI型)と粉末SOS結晶(β_1 型)は同じ傾向を示した。すなわち、試料ダークチョコレートはこの粉末油脂結晶の添加量が0.05 ~ 1wt.%の場合に良好な耐ブルーム性を示したが、 $38^{\circ}\text{C}/20^{\circ}\text{C}$ の温度サイクル試験ではまったく耐ブルーム性は認められなかった。

粉末BOB結晶(β_2 型)は、5 wt.%の添加量で顕著な耐ブルーム性の改質機能を示し、 $38^{\circ}\text{C}/20^{\circ}\text{C}$ の温度サイクル試験でも完全に試料ダークチョコレートのファットブルームの発現を阻止した。

ファットブルームが発現したダークチョコレートの多形の同定と表面形状の観察から、カカオ脂の融点以下の温度処理である $32^{\circ}\text{C}/20^{\circ}\text{C}$ の温度サイクル試験の場合のブルーム発生機構は、V型 \rightarrow VI型への相転移にともなうVI型多形のサイズの粗大化であることを明らかにした。

一方、カカオ脂の融点以上の温度処理である $38^{\circ}\text{C}/20^{\circ}\text{C}$ の温度サイクル試験で生じるファットブルームは、カカオ脂結晶が完全に融解してしまい種晶のない状態で結晶化する過程で発現する。この場合、カカオ脂はまず不安定な多形で結晶化し、この不安定型の結晶が安定型のV型へ相転移することによって形成したV型多形の粗大結晶がファットブルームとなることを考察した。

文献

- 1) L.R. Cook, E.H. Meursing,
“Chocolate Production and Use” ,
Harcourt Brace Jovanovich, New York (1982), p. 401-423
- 2) C.O. Chichester, E.M. Mark, B.S. Schweigert,
“Advances in Food Research Vol. 31” ,
Academic Press Inc., New York (1987), p. 308-309
- 3) S.T. Beckett,
“Industrial Chocolate Manufacture and Use” ,
Blackie & Son, Ltd., Glasgow (1988), p. 172-202
- 4) G.G. Jewell,
35th P.M.C.A. Production Conference, (1981), p. 63
- 5) S.V. Vaeck,
Manufacturing Confectioner, 40, (June) 35 (1960)
- 6) R.L. Wille, E.S. Lutton,
J. Am. Oil Chem. Soc., 43, 491 (1966)
- 7) G.M. Chapman, E.E. Akehurst, W.B. Wright,
J. Am. Oil Chem. Soc., 48, 824 (1971)
- 8) J.W. DuRoss, W.H. Knighty,
Manufacturing Confectioner, 45, (July) 50 (1965)
- 9) L.B. Campbell, P.G. Keeney,
Food Technology, 22, 1150 (1968)
- 10) N. Garti, K. Sato,
“Crystallization and Polymorphism of Fats and Fatty Acids” ,
Marcel Dekker Inc., New York (1988), p. 376

- 11) I. Hachiya, T. Koyano, K. Sato,
Agric. Biol. Chem., 53, 327 (1989)
- 12) I. Hachiya, T. Koyano, K. Sato,
J. Am. Oil Chem. Soc., in press.
"Seeding Effects on Solidification Behavior of Cocoa Butter and
Dark Chocolate: II. Physical Properties of Dark Chocolate"
- 13) 蜂屋巖, 古谷野哲夫, 佐藤清隆,
油化学, 37, 613 (1988)
- 14) R.S. Hunter,
J. Opt. Soc. Amer., 50, 44 (1960)
- 15) C. Giddey, E.T. Clerc,
Int. Choco. Rev., 16, 548 (1961)
- 16) 王兆宏, 佐藤清隆, 鷺信雄, 和泉次夫, 森弘之,
油化学, 36, 43, (1987)
- 17) K. Sato,
Food Microstructure, 6, 151 (1987)
- 18) T. Koyano, I. Hachiya, T. Arishima, N. Sagi, K. Sato,
J. Am. Oil Chem. Soc., 66, 675 (1989)
- 19) K. Sato, T. Arishima, Z.H. Wang, K. Ojima, N. Sagi, H. Mori,
J. Am. Oil Chem. Soc., 66, 664 (1989)
- 20) M.D. Small,
"The Physical Chemistry of Lipids, in Handbook of Lipid Research
Vol. 4",
Plenum Press, New York (1986), p. 360-361
- 21) M. Kahjweit,
Advance in Colloid and Interface Science, 5, 1 (1975)

第6章 粉末BOB結晶の工業的シーディング*

第1節 緒言

これまで、油脂の分子機能・物性を利用した新しいチョコレート工業の製造プロセスの開発を目的に、各種粉末油脂結晶のシーディングがチョコレートの製造適性と最終製品の品質、および、保存性とに与える影響を本質的に明らかにした⁽¹⁻⁶⁾。そして、粉末BOB結晶(β_2 型)がチョコレートをV型に結晶化する良好な多形制御機能を有し、かつ、製品の耐ブルーム性を著しく改質する機能もあることを見いだした。特に、この耐ブルーム性の改質機能はチョコレートに融点以上の温度にさらされてもファットブルームを発現しない物性を付与するものである。これは、これまでのチョコレート工業にとって最大の課題であったファットブルームの問題を根本的に解決するもので、その効果は、チョコレート産業にとってファットブルーム解消での経済的なメリットにとどまらず、この機能・物性を利用して新しい商品の開発やマーケットの創生が可能となる点である。

ここでは、粉末BOB結晶(β_2 型)のシーディングをチョコレート製造プロセスへより確実に活用する目的で、シーディング条件と製造適性との関係を、カカオ脂、および、SOSの安定多形の粉末油脂結晶との比較で総合的に検討した。

*) 蜂屋 巖，古谷野哲夫，佐藤清隆，
油化学，印刷中。

“油脂結晶粉末添加ダークチョコレートの結晶化挙動”

第2節 実験方法

2.1 粉末油脂結晶の作製

種晶としてカカオ脂、および、工業的な純度のSOSとBOBの安定多形の粉末油脂結晶を用いた。油脂結晶の多形の作製は、カカオ脂を前報の方法³⁾で、また、SOSとBOBを王ら⁷⁾の方法でした。

次いで、多形を制御した油脂の粉末化を、ハンマーミルに液体窒素を供給しつつ $-60 \sim -100^{\circ}\text{C}$ で粉砕する方法で¹⁾実施した。こうして作製した粉末油脂結晶の粒子径を、クライオシステム走査型電子顕微鏡($-100 \sim -130^{\circ}\text{C}$)で観察し、 $20 \sim 70 \mu\text{m}$ の粒子径となっていることを確認した。

さらに、粉末油脂結晶のトリグリセライド組成をHPLCで分析した。HPLCはODSカラム(Lichrosorb RP-18; $5 \mu\text{m}$, $4.6 \text{ mm}\phi \times 250 \text{ mm}$)を使用し、移動層の溶媒としてアセトン/アセトニトリル=73/23を 1 mL/min の流量で流し、示差屈折計で検出した。各油脂の主要トリグリセライドの分析結果は次の通りである。粉末カカオ脂結晶を構成しているトリグリセライドはPOP 15.8%、POS 32.7%、そして、SOS 22.5%であった。粉末SOS結晶の場合はSOS 78.7%とPOS+SLS 13.3%で、粉末BOB結晶はBOB 72.5%とBOS 7.9%であった。

粉末油脂結晶の多形はX線回折、および、DSC(昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$)の測定で同定した。

2.2 ダークチョコレートの作製

試料に用いたダークチョコレートは、原料の混合物をローラーミルで $25 \mu\text{m}$ 程度の粒子径まで粉砕して調製した。原料組成は、カカオマス 33.00%、砂糖 41.65%、カカオ脂 24.85%、大豆レシチン 0.50%である。

2.3 シーディングによる結晶化過程の測定法

粉末油脂結晶をシーディングしたダークチョコレートの結晶化の過程を粘度で測定した。

60°C の熔融ダークチョコレート 350 g を回転式粘度計の試料ビーカー(83 mmφ×116 mm)に移し、ビーカーのジャケットに30°C の水を循環しつつ、攪拌羽根を126 rpmで回転し、10分程度で試料ダークチョコレートを30°C に冷却した。続いて、試料温度が30°C に達した時点で、粉末油脂結晶を、ダークチョコレートのカカオ脂含量(43 wt.%)に対し5 wt.% の添加量でシーディングし、ただちに均一な分散をはかるため、回転速度を194 rpm に増速して5分間攪拌し、しかる後、回転速度を再び126 rpm に戻し、そのまま30°C での粘度変化を測定した。この場合、回転式粘度計はスパンダイヤル 25目盛り、シフトダイヤル 10目盛りの測定条件とした。なお予め、回転式粘度計での測定値(攪拌抵抗値: mV)とダークチョコレートの粘度(B型粘度計:ローター # 6, 4 rpm)との関係を検討し、粘度と攪拌抵抗値が直線の比例関係にあることを確認し、次の実験式を得た。

$$\eta_{sp} = 1.1454 \times 10^4 \cdot M + 1.0452 \times 10^4$$

η_{sp} : ダークチョコレートの粘度(センチ・ポイズ:cP)

M: 回転式粘度計(スパンダイヤル 25目盛り, シフトダイヤル 10目盛り)の126 rpmでの攪拌抵抗値(mV)

2.4 ダークチョコレートの固化条件

60°C の熔融ダークチョコレート 350 g を回転式粘度計に移し、126 rpm で攪拌して試料ダークチョコレートを 30°C に冷却した。ついで、各油脂結晶粉末を、試料のカカオ脂含量に対し 1、および、5 wt.% 添加し、ただちに攪拌速度を 194 rpm に増速して 5 分間攪拌して均一な分散をした。しかる後、攪拌速度を再び 126 rpm に戻し、36°C、37°C、38°C、39°C、あるいは、40°C に加熱し、この加熱温度に 10 分間保持した。

つぎに、試料をサンプリングし、厚さ 0.3 mm の塩化ビニール樹脂製の成形型（低部 21×36 mm、深さ 6 mm、側面斜度 10°）に 4 g を充填し、15°C の恒温槽で 15 分間冷却し、試料ダークチョコレートの固化での離型性、および、ファットブルームの発現の程度を観察した。

第 3 節 実験結果

3.1 粉末油脂結晶の多形の同定

粉末油脂結晶の多形の同定の基礎にした X 線回折での長面間隔、短面間隔のデータ、および、DSC での融解ピークの最大値の温度を表 6-1 に示す。

粉末カカオ脂結晶の V 型と VI 型の X 線回折の結果は、Wille と Lutten⁸⁾ の報告と良く一致した値を示している。粉末 SOS 結晶の β_2 型と β_1 型、および、粉末 BOB 結晶の β_2 型の X 線回折のデータは、王ら⁷⁾ の測定値との一致性が確認された。

3.2 粉末油脂結晶のシーディング

表6-1 粉末油脂結晶の多形と融点、および、X線回折のデータ

油脂結晶粉末	多形	融点 (°C) ¹	長面間隔 ¹ (nm)	短面間隔 ² (nm)
カカオ脂	V型	31.5	6.3	0.456(s), 0.396(m) 0.385(m), 0.371(m) 0.364(m)
	VI型	34.0	6.3	0.457(s), 0.400(w) 0.385(m), 0.367(m)
SOS*	β_2 型	38.8	6.5	0.458(s), 0.400(m) 0.388(m), 0.377(w) 0.367(m)
	β_1 型	42.0	6.5	0.457(s), 0.402(w) 0.387(m), 0.366(m)
BOB*	β_2 型	51.4	7.4	0.457(s), 0.397(m) 0.387(m), 0.377(w) 0.366(m), 0.357(w)

1): DSCの融解ピークの頂点温度

2): 回折強度が強い (s)、中間 (m)、弱い (w)

＊): S;ステアリン酸 (C18)、O;オレイン酸 (C18:1)、

B;ベヘン酸 (C22)

粉末カカオ脂結晶のV型とVI型、および、粉末SOS結晶の β_2 型と β_1 型をシーディングした場合のダークチョコレートの粘度の変化過程は、ほとんど同様な結果を示した。

図6-1に、粉末SOS結晶(β_2 型)を5 wt.%の添加量でシーディングした場合のダークチョコレートの粘度-温度チャートを、図6-2に粉末BOB結晶(β_2 型)を5 wt.%の添加量でシーディングした場合の粘度-温度チャートを示した。図6-1の粉末SOS結晶(β_2 型)の場合、溶融ダークチョコレートは、 60°C より冷却されて12分で 30°C に達した。この間、品温の低下に伴い、ダークチョコレートの粘度は上昇し、 30°C で0.46 mV (15,720 cP)になった。ここで、粉末SOS結晶(β_2 型)の粉末結晶を5 wt.%添加し、同時に攪拌羽根の回転数を120 rpmから194 rpmに5分間増速した。この間、回転速度の増加による攪拌抵抗の上昇が見られる。

次いで、5分間の高速攪拌の後、回転速度を初期の126 rpmに戻すと、攪拌抵抗値はシーディングの直前に比べ1.35 mV増加した。これは、B型粘度計で約26,400 cPの粘度増加に相当する。そして、これ以降、ダークチョコレートの粘度は急激に上昇した。

一方、図6-2の粉末BOB結晶(β_2 型)の場合は、次ぎの二点で、粉末カカオ脂結晶(V型、VI型)、および、粉末SOS結晶(β_2 型、 β_1 型)での結晶化過程と異なる挙動を示した。

(1)5分間の高速攪拌の後の粘度の増加が小さく、攪拌抵抗値の増加は0.41

mVであった。この増加量は粉末SOS結晶(β_2)の場合に比べると1/3以下である。

(2)しかも、その後の急激な粘度なく、しばらく(12.2分間)一定の粘度で推移し、やがてゆっくりと粘度が上昇した。

3.3 温度処理と粉末油脂結晶の種晶機能

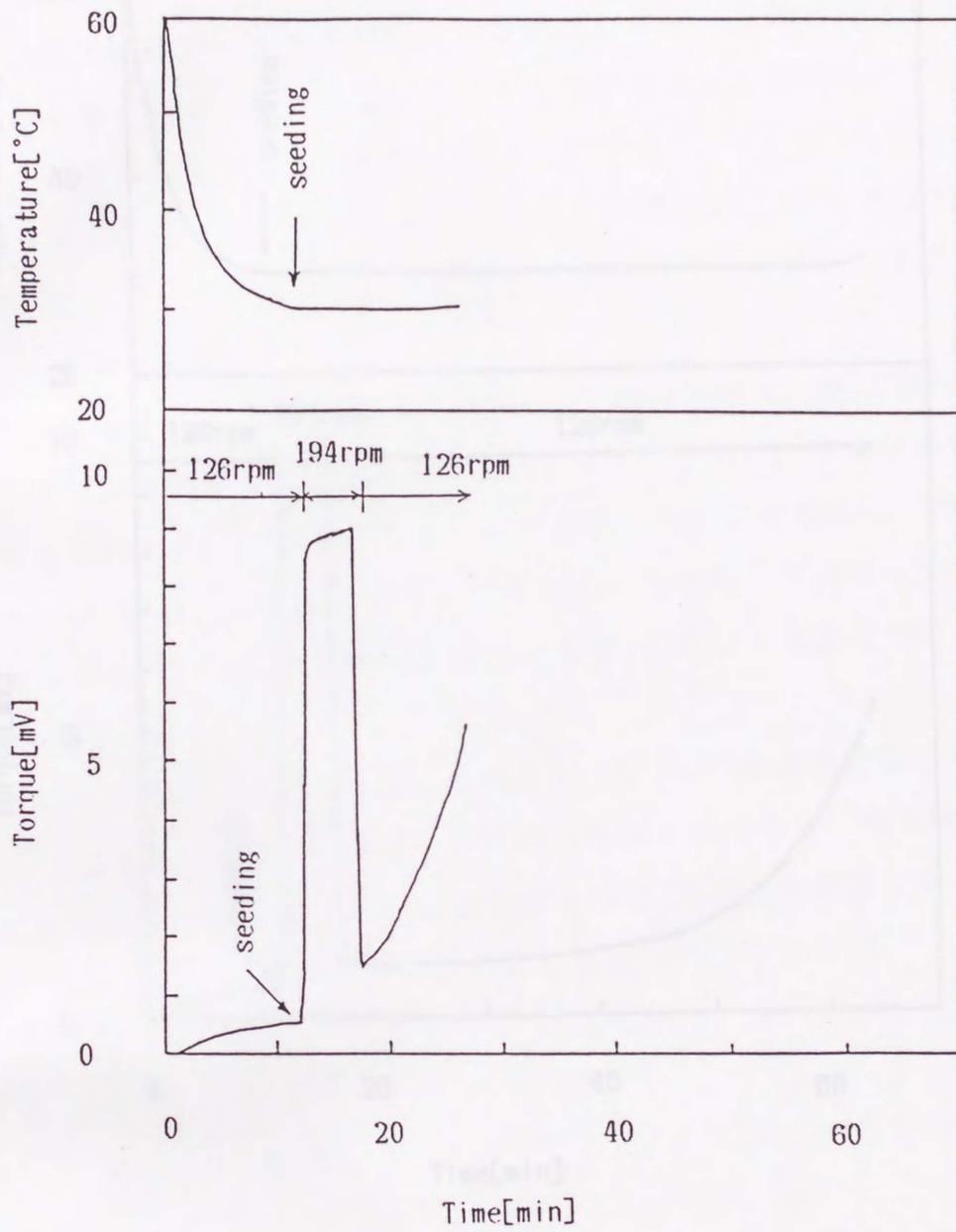


図6-1 粉末SOS結晶 (β_2 型) を5 wt.% の添加量でシーディングしたダークチョコレートの粘度-温度チャート

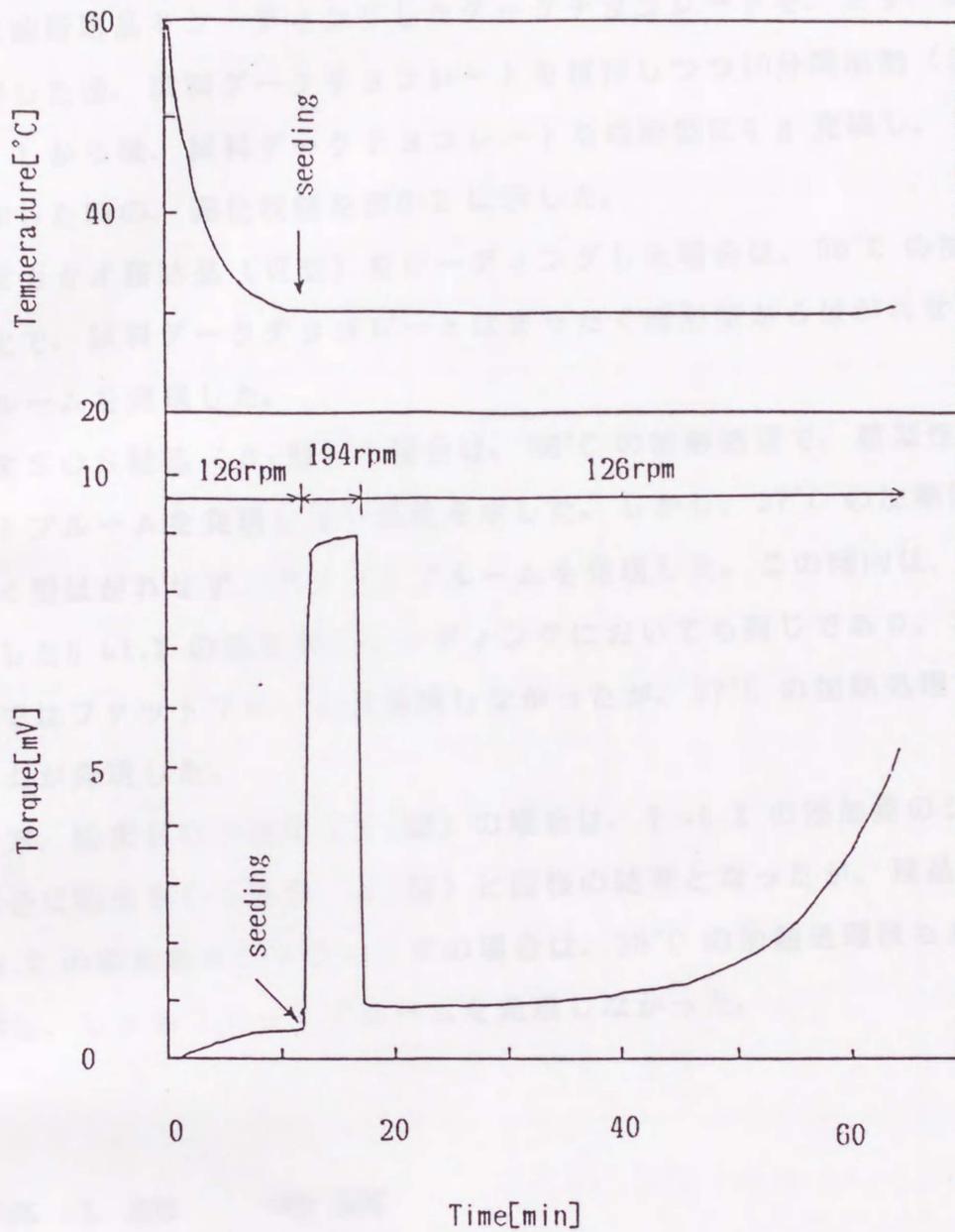


図6-2 粉末BOB結晶 (β_2 型) を5 wt.% の添加量でシーディング
 グしたダークチョコレートの粘度-温度チャート

粉末油脂結晶をシーディングしたダークチョコレートを、まず、30°Cで5分間攪拌した後、試料ダークチョコレートを攪拌しつつ10分間加熱（36°C～40°C）した。しかる後、試料ダークチョコレートを成形型に4 g 充填し、15°Cで15分間冷却した時の、固化状態を表6-2に示した。

粉末カカオ脂結晶（VI型）をシーディングした場合は、36°Cの加熱処理の後の固化で、試料ダークチョコレートはまったく成形型からはがれせず、ファットブルームを発現した。

粉末SOS結晶（ β_1 型）の場合は、36°Cの加熱処理で、離型性も良く、ファットブルームを発現しない固化を示した。しかし、37°Cの加熱処理では、まったく型はがれせず、ファットブルームを発現した。この傾向は、種晶の量を増加した5 wt.%の添加量のシーディングにおいても同じであり、36°Cの加熱処理ではファットブルームは発現しなかったが、37°Cの加熱処理でファットブルームが発現した。

一方、粉末BOB結晶（ β_2 型）の場合は、1 wt.%の添加量のシーディングの場合に粉末SOS結晶（ β_1 型）と同様の結果となったが、種晶量を増やした5 wt.%の添加量のシーディングの場合は、38°Cの加熱処理後も良好な離型性を示し、しかもファットブルームを発現しなかった。

第4節 考察

4.1 種晶の油脂分子の種類と結晶化速度の関連性

前章^{10)・11)}で、粉末BOB結晶（ β_2 型）の5 wt.%のシーディング量が、ダークチョコレートの耐ブルーム性を著しく向上させ、カカオ脂の融点以上の38°Cの温度処理を実施しても、ダークチョコレートを安定な多形（V型）で固化し、ファットブルームを発現させないことを明らかにした。

表6-2 粉末油脂結晶をシーディングしたダークチョコレートを加熱処理した場合の固化状態の変化

粉末油脂結晶の種類	添加量	ファットブルームの発現程度と離型性	固化直前の処理温度（10分間）				
			36°C	37°C	38°C	39°C	40°C
カカオ脂 （VI型）	1 wt. %	ファットブルーム	発現	発現			
		型はがれ程度	0 %	0 %			
SOS （ β_1 型）	1 wt. %	ファットブルーム	なし	発現	発現		
		型はがれ程度	75 %	0 %	0 %		
	5 wt. %	ファットブルーム	なし	発現	発現		
		型はがれ程度	70 %	0 %	0 %		
BOB （ β_2 型）	1 wt. %	ファットブルーム	なし	発現	発現		
		型はがれ程度	75 %	0 %	0 %		
	5 wt. %	ファットブルーム	なし	なし	なし	発現	発現
		型はがれ程度	80 %	80 %	80 %	0 %	0 %

粉末油脂結晶（種晶）のシーディングの主たる目的は、チョコレート固化過程における多形制御である。しかし、シーディング法を工業的に活用するにあつては、種晶を作業適性の観点でも検討されねばならない。何故なら、これまでも記述した通り、少ない種晶の量でも、チョコレート中のカカオ脂の結晶化は著しく促進されるからである。不適切な量の種晶をシーディングした場合は、チョコレートの固化工程以前で成形作業を不可能とする急激な粘度の上昇を引き起こす可能性がある。

図6-1、および、図6-2の結果は、粉末カカオ脂結晶の安定な多形（V型、VI型）、および、粉末SOS結晶の安定な多形（ β_2 型、 β_1 型）の5 wt.%の添加量のシーディングが、30°Cで、シーディング直後にダークチョコレートの急激な結晶化を引き起こしてしまうことを示している。この著しい粘度の上昇は、成形作業を不可能とする。この場合の急激な結晶化は、これら粉末油脂結晶がカカオ脂の結晶^{1,3)}（30°Cで形成するV型とVI型）に良好な種晶として機能する条件である結晶構造（三鎖長構造と三斜晶系TIIの副格子）⁷⁾⁻⁹⁾と分子サイズ（アシル基の大きさ）での完全一致と、添加直後で二次的な核の大量発生を可能にした種晶の添加量の多さに起因する。

一方、粉末BOB結晶の β_2 型を5 wt.%の添加量でシーディングした場合は、シーディング直後での急激な粘度の上昇がなく、成形作業を可能にした。粉末BOB結晶の β_2 型がチョコレートを安定な多形（V型）で固化する多形制御機能に加えて、粘度の急上昇をもたらさない良好な製造適性を有する理由として次の点が考えられる。BOBの β_2 型¹²⁾（三鎖長構造と三斜晶系TIIの副格子）はカカオ脂を安定な多形で結晶化する多形制御機能を有するものの、アシル基は炭素数22のベヘン酸であり、カカオ脂と分子サイズの点で一致しない。したがって、この分子サイズの不一致¹⁰⁾はカカオ脂の結晶化に対して阻害する要因となり、シーディングで急激に粘度上昇を引き起こさない良好な製造適性を示したと考えられる。

4.2 粉末油脂結晶の耐熱性

SOSやBOBの安定な多形は熱安定性が高いので、これらの粉末油脂結晶を工業的なシーディングに応用した場合、精度の低い温度管理ができる可能性がある。

粉末SOS結晶(β_1 型)は1 wt.%と5 wt.%の添加量でいずれも36°Cが種晶として機能する限界温度であった。一方、粉末BOB結晶(β_2 型)の場合、1 wt.%の添加量では粉末SOS結晶(β_1 型)と同様に36°Cが限界温度であったが、添加量の多い5 wt.%の場合には、38°Cの加熱処理後も種晶としての多形制御機能を発揮した。この結果は、まず、種晶機能の発現可能な限界温度が粉末油脂結晶(種晶)の融点より著しく低くなることを示している。この問題は、融液油脂を溶媒とした種晶の溶解が温度の上昇で進行し、実質的な種晶の量が減少して多形制御に最低必要な量以下になることを意味すると考えられる。

加熱処理での粉末BOB結晶(β_2 型)の溶解の進行程度を粘度変化で測定した。その結果を表6-3に示す。30°Cの試料ダークチョコレート(粘度: 攪拌抵抗値 0.53 mV)に粉末BOB結晶(β_2 型)5 wt.%の添加量でシーディングすると、ダークチョコレートは種晶の添加で固体マスが増加した分だけ粘度が増えて攪拌抵抗値は1.46 mVとなった。ここで、試料ダークチョコレートを加熱し、36°Cに10分間保持した後、再び、30°Cに温度を戻すと、試料ダークチョコレートの攪拌抵抗値は0.62 mVとなり、加熱処理前に比べ、粘度は0.84 mV減少した。

以下、同様に、各温度に10分間ずつ加熱して、30°Cに戻した時の粘度が減少した。37°Cの加熱処理の後には、0.98 mVの減少で、38°Cの加熱処理後は1.10 mVの減少、そして、40°Cの加熱処理の場合は1.12 mVの減少となった。一方、粉末BOB結晶(β_2 型)を5 wt.%の添加量でシーディングしたダークチョコレートを60°Cに加熱し、粉末BOB結晶(β_2 型)を完全に融解した後は、融液油脂の増加した分だけ粘度は低下し、30°Cに戻した時の粘度は0.31 mVであ

表6-3 BOB (β_2 型)の粉末結晶を 5 wt.% の添加量でシーディングしたダークチョコレートの加熱処理での粘度変化

シーディングしたダークチョコレートの加熱処理プロセス	30°Cでの粘度	熱処理で生じた粘度の減少程度
30°C	1.46 mV	-
30°C → 36°C(10 min) → 30°C	0.62 mV	(Δ 0.84 mV)
30°C → 37°C(10 min) → 30°C	0.48 mV	(Δ 0.98 mV)
30°C → 38°C(10 min) → 30°C	0.36 mV	(Δ 1.10 mV)
30°C → 39°C(10 min) → 30°C	0.35 mV	(Δ 1.11 mV)
30°C → 40°C(10 min) → 30°C	0.34 mV	(Δ 1.12 mV)
30°C → 60°C(30 min) → 30°C	0.31 mV	(Δ 1.15 mV)

った。これは 1.15 mVの粘度の低下になる。

この結果から、38°Cの加熱処理でも、溶解しないで残存した粉末BOB結晶(β_2 型)の存在が確認できた。この、残存した種晶で試料ダークチョコレートはファットブルームの発現のない安定な多形(V型)になった。

一方、種晶の機能発現の限界温度が36°Cであった粉末SOS結晶(β_1 型)の耐熱性が粉末BOB結晶(β_2 型)より劣るのは、融点の差に起因すると考え

られる。何故なら、SOSの β_1 型の融点は 42.0°C だが、BOBの β_2 型の融点は 51.0°C と高い(図6-1)。

第5節 まとめ

粉末油脂結晶を種晶とするシーディング法のチョコレート製造への応用を行うため、粉末油脂結晶の製造適性を粘度変化の測定で検討した。

粉末油脂結晶として、カカオ脂の多形制御機能を有するカカオ脂(V型とVI型)、SOS(β_2 型と β_1 型)、および、BOB(β_2 型)の粉末結晶を用いた。

粉末カカオ脂結晶のV型とVI型、および、粉末SOS結晶の β_2 型と β_1 型を、 30°C で、ダークチョコレートに5 wt.%の添加量でシーディングした場合の粘度変化の過程はほとんど同じ結果を示した。

すなわち、粉末油脂結晶の添加直後から、ダークチョコレートの粘度は急激に上昇した。この粘度の急上昇は成形工程での作業を不可能にする。

一方、粉末BOB結晶(β_2 型)の5 wt.%の添加量のシーディングの場合は、添加直後の急激な粘度の上昇がなく、しばらく(12.2分間)一定の粘度で推移し、やがてゆっくりと粘度が上昇する結晶化の挙動となり、良好な作業適性を示した。

さらに、工程の温度管理の許容範囲を検討する目的で、粉末油脂結晶をシーディングしたチョコレートを、 $36 \sim 40^\circ\text{C}$ の温度に10分間保持する加熱処理をおこなった。その後、試料ダークチョコレートを工業的な冷却温度条件(15°C で15分間)の固化を行った。

その結果、粉末カカオ脂結晶(VI型)は 36°C の加熱処理で種晶の機能を失い、試料は型からはがれせず、ファットブルームが発現した。

粉末SOS結晶(β_1 型)の場合は、 36°C の加熱処理でも種晶の機能を発揮し、試料を型はがれが良く、しかも、ファットブルームを発現しない固化状態と

した。しかし、37°Cの加熱処理の場合は種晶の機能を失った。

粉末BOB結晶(β_2 型)は良好な熱安定性を示し、38°Cの加熱処理まで種晶機能を発揮した。しかし、39°Cの加熱処理では、試料ダークチョコレートはファットブルームを発現した。

粉末SOS結晶の β_1 型と粉末BOB結晶の β_2 型の耐熱限界温度が、粉末油脂結晶自身の融点より低くなる理由は、融液カカオ脂を溶媒とする粉末油脂結晶の溶解現象によると考察された。融液油脂に対する溶解の程度は、粉末油脂結晶のエネルギー的安定性の違いで規定されることから、使用した粉末油脂結晶中、融点の一番高いBOBの β_2 型(mp. 51°C)の限界温度が高かったのは当然である。また、シーディングした粉末BOB結晶(β_2 型)が、38°Cの加熱処理で完全に溶解せず、一部が種晶として残存することを粘度の測定により証明した。

以上の結果から、粉末BOB結晶(β_2 型)が、他の油脂結晶粉末に比べ、工業的に活用可能な優れた製造適性と種晶効果を有することを確認した。

文献

- 1) 蜂屋 巖, 古谷野哲夫, 佐藤清隆,
油化学, 37, 431 (1988)
- 2) 蜂屋 巖, 古谷野哲夫, 佐藤清隆,
油化学, 37, 613 (1988)
- 3) I. Hachiya, K. Koyano, K. Sato,
Agric. Biol. Chem., 53, 327 (1989)
- 4) I. Hachiya, K. Koyano, K. Sato,
J. Am. Oil Chem. Soc., in press.
"Seeding Effects on Solidification Behavior of Cocoa Butter and

Dark Chocolate: I. Kinetics of Solidification”

- 5) I. Hachiya, K. Koyano, K. Sato,
J. Am. Oil Chem. Soc., in press.
“Seeding Effects on Solidification Behavior of Cocoa Butter and
Dark Chocolate: II. Physical Properties of Dark Chocolate”
- 6) I. Hachiya, K. Koyano, K. Sato,
Food Microstructure, in press.
“Observation of Seeding Effects on Fat Bloom of Dark Chocolate”
- 7) 王 兆宏, 佐藤清隆, 鷺 信雄, 和泉次夫, 森 弘之,
油化学, 36, 43 (1987)
- 8) R.L. Wille, E.S. Lutton,
J. Am. Oil Chem. Soc., 43, 491 (1966)
- 9) K. Sato,
Food Microstructure, 6, 151 (1987)
- 10) M.D. Small,
“The Physical Chemistry of Lipids, in Handbook of Lipid Research
Vol. 4”,
Plenum Press, New York (1986), p. 360-361

終章

本研究はチョコレートの固化過程、および、製品の保管中に生じるカカオ脂の結晶状態に関する諸現象や機構について検討するなかで、ファットブルームを解消する新しいカカオ脂の多形制御方法を見だし、油脂分子機能・物性を利用した新しいチョコレートの製造プロセスを開発した内容をまとめたものである。チョコレートの生産技術と保存条件に関する結晶物理学的研究の成果を、第1章から第6章に分けて記述した。各章のそれぞれの概要は次の通りである。

第1章では、チョコレートの予備結晶化工程（種晶形成工程）である調温処理操作（テンパリング）で形成するカカオ脂の結晶の機能・物性を明らかにした。

工業的な急冷／昇温式の調温処理操作ではカカオ脂の結晶成長の速度は速く、数分で予備結晶化が完了する。この調温処理操作条件で成長した結晶はほとんどが1 μm 以上の大きさで、その結晶の量はカカオ脂中の0.2%であった。そして結晶の多形は融点27°Cの安定なV型であり、さらに、結晶のトリグリセライド組成は母液カカオ脂に比べてSOS (1,3-distearoyl-2-oleoylglycerol)の比率がやや高い結果を示した。

一方、1 μm 以下の結晶粒子は検出不可能なほどの少量であった。しかし、1 μm ~ 0.22 μm の範囲の結晶の量はカカオ脂をファットブルームの発現のない固化に導く種晶としての機能を発揮した。しかし、0.22 μm 以下の結晶の量では、カカオ脂は激しいファットブルームを発現した。

第2章では、カカオ脂、および、チョコレートの結晶化素過程を解析する新しい粘度の測定装置を開発した。

チョコレートの不透明さは光学的手法で結晶化素過程の測定を不可能にして

いる。それ故、チョコレートの結晶化素過程の解析には、結晶化が融液カカオ脂比率を低下させることで生じる粘度の上昇を測定する方法が用いられる。本研究では、低粘度のカカオ脂から高粘度のチョコレートまで広い範囲の粘度の測定ができ、しかも、迅速なデータの解析が可能な粘度測定装置を製作した。

本装置は、縦型攪拌式の回転式粘度計とコンピュータを組合せた。試料の粘度の変化を攪拌抵抗（トルク）で検出し、コンピュータで解析する。本装置の測定値（トルク）はB型粘度計の測定粘度（センチ・ポイズ）と直線関係になることを確認した。また、本装置で測定したカカオ脂の結晶化素過程における粘度の変化が、同時に行った光学的な測定（光透過率）での結晶化の挙動と一致し、本測定法で結晶化過程を精度良く解析できることを明らかにした。

第3章では、調温処理操作法に代わるシーディング法を検討するにあたり、種晶として用いられる粉末油脂結晶の工業的な製造方法を開発した。

複雑な温度制御システムで構成された調温処理操作装置で種晶を形成する代わりに、粉末油脂結晶を種晶として融液チョコレートに直接添加するシーディング法はその簡便性にもかかわらず、粉末油脂結晶を製造する技術がなかったため、工業的なチョコレートの製造に利用されていなかった。そこで、本研究では、低温粉碎技法を応用した粉末油脂結晶の製造方法を検討した。工業的な衝撃式粉碎機に液体窒素を供給し、油脂結晶を粉碎する温度を $-50\sim-100^{\circ}\text{C}$ に調節することで油脂結晶の融解を防ぎ、かつ、低温での油脂結晶の脆性化を利用した微粉碎をおこなった。この方法により、油脂結晶の多形を固定したまま、 $20\sim 70\ \mu\text{m}$ の粒子径の粉末油脂結晶を製造できることを明らかにした。さらに、この方法で製造した粉末カカオ脂結晶（VI型）をチョコレートにシーディングすると、チョコレートはファットブルームの発現のない固化となり、この方法で製造した粉末油脂結晶が種晶としての機能を発揮することを確認した。

最近、油脂工業では、この方法で、工業的な規模での粉末油脂結晶の製造を

はじめている。

第4章では、カカオ脂の結晶化に影響する種晶の機能を、各種の粉末油脂結晶を用いての系統的な比較で明かにした。

種晶として粉末カカオ脂結晶(Ⅲ型、Ⅴ型、および、Ⅵ型)、粉末SOS結晶(pseudo- β' 型と β_2 型の混合結晶、および、 β_1 型)、粉末BOB結晶(pseudo- β' 型、および、 β_2 型)、さらに、粉末トリステアリン結晶(β 型)の作製し、これを、30°Cの融液カカオ脂に添加し、カカオ脂の結晶化速度を粘度で測定した。この結果、すべての粉末油脂結晶がカカオ脂の結晶化を促進した。ただし、その促進機能は次のように分類された。

(1)結晶化を著しく促進したグループ

SOS(β_1 型)：融点 42.0°C

カカオ脂(Ⅵ型)：融点 34.0°C

カカオ脂(Ⅴ型)：融点 31.5°C

(2)つぎに結晶化を促進したグループ

SOS(pseudo- β' 型+ β_2 型)：融点 36.0°C(pseudo- β' 型)

融点 38.8°C(β_2 型)

BOB(β_2 型)：融点 51.4°C

BOB(pseudo- β' 型)：融点 51.7°C

(3)ほとんど結晶化を促進しないグループ

SSS(β 型)：融点 69.6°C

促進機能の差は、粉末油脂結晶の熱的な安定性と、粉末油脂結晶とカカオ脂結晶の安定型との結晶構造の一致性に由来することを結晶構造学的に考察した。

また、種晶の添加量とカカオ脂の結晶化速度の関係は数学的に解析できることを明かし、シーディング法を工業的に利用する場合の基礎的な知見を得た。

第5章では、粉末油脂結晶をシーディングしたチョコレート物理的性質が粉

末油脂結晶の油脂分子の種類と結晶型でどう改質されるかについて明らかにし、ファットブルームを本質的に防止する新しい製造方法を開発した。

粉末油脂結晶のカカオ脂の多形制御機能をシーディングし固化したチョコレートの成形型からの離形性とファットブルームの発現の有無で検討した。この結果、カカオ脂、SOS、および、BOBの安定な多形の油脂結晶粉末だけがファットブルームを発現させず、しかも、安定型のV型でチョコレートを固化する機能を発揮した。

一方、粉末トリスチアリン結晶の安定な多形(β 型)のシーディングの場合にはまったく型はがれせず、ファットブルームが発現した。この原因は、カカオ脂の安定型の結晶(三鎖長構造)とトリスチアリンの β 型(二鎖長構造)との結晶構造の違いに由来すると考察した。

次に、粉末油脂結晶の耐ブルーム性の改質機能を温度サイクル試験で比較した。融点以下の 32°C (12時間)/ 20°C (12時間)の温度サイクル試験では、粉末カカオ脂結晶(VI)と粉末SOS結晶(β_1 型)が0.05~1 wt.%の添加量の範囲で4サイクルまでファットブルームの発現を阻止する耐ブルーム性改質の機能を示した。しかし、添加量がこの範囲より少ない場合、あるいは、多い場合には耐ブルーム性の改質機能は低下した。

一方、粉末BOB結晶(β_2 型)は添加量の増加とともに耐ブルーム性の改質機能をより強く発揮した。1 wt.%以上の添加量のシーディングの場合は 32°C (12時間)/ 20°C (12時間)の温度サイクル試験で6サイクルでもファットブルームの発現を阻止した。

さらに、融点以上の温度処理で発現するファットブルームを阻止する機能の比較を 38°C (12時間)/ 20°C (12時間)の温度サイクル試験でおこなった。この場合は、粉末カカオ脂結晶(VI型)と粉末SOS結晶(β_1 型)をシーディングした試料は、粉末油脂結晶の添加量に関係なく、すべて1サイクルで激しくファットブルームを発現した。ところが、粉末BOB結晶(β_2 型)の場合は、添加が多い場合に耐ブルーム性の改質機能を示し、特に、5 wt.%の添加量の場合

は完全にファットブルームの発現を阻止した。

第6章では、粉末BOB結晶のシーディングを工業的なチョコレートの製造へ応用するため、粉末BOB結晶(β_2 型)の製造適性を他の粉末油脂結晶(粉末カカオ脂結晶、および、粉末SOS結晶)との比較で検討した。

粉末カカオ脂結晶のV型とVI型、および、粉末SOS結晶の β_2 型と β_1 型を、30°Cの試料ダークチョコレートに5 wt.%の添加量でシーディングした場合の試料の粘度の変化過程はほとんど同じで、粉末油脂結晶の添加直後からダークチョコレートの粘度は急激に上昇した。この粘度の上昇は成形工程での作業を不可能にした。

一方、粉末BOB結晶(β_2 型)の5 wt.%の添加量のシーディングの場合は、添加直後の急激な粘度の上昇がなく、しばらく(12.2分間)一定の粘度で推移し、やがてゆっくりと粘度が上昇する、良好な作業適性を示した。

さらに、シーディングした場合の工程の温度管理の許容範囲を検討する目的で、粉末油脂結晶をシーディングしたダークチョコレートを、36~40°Cの温度に10分保持する加熱処理を行い、しかる後、試料を工業的な冷却温度条件(15°Cで15分間)で固化し、ファットブルームの発現の有無と成形型からの離型性を観察した。

その結果、粉末カカオ脂結晶(VI型)は36°Cの加熱処理で完全に種晶の機能を失った。

粉末SOS結晶(β_1 型)の場合は、36°Cの加熱処理まで種晶の機能を発揮し、試料を型はがれが良く、しかも、ファットブルームを発現しない固化状態とした。しかし、37°Cの加熱処理では種晶の機能を失った。

一方、粉末BOB結晶(β_2 型)は良好な熱安定性を示し、38°Cの加熱処理でも種晶の機能を発揮した。しかし、39°Cの加熱処理では、試料はファットブルームを発現した。

以上の結果は、粉末BOB結晶(β_2 型)が、他の粉末油脂結晶に比べ、優れ

た製造適性と高温でも消失しない種晶機能とを有することを明らかにした。

本研究を行うにあたり、ご多大なるご指導とご高知を賜りました広島大学生
物園科学部宛井野和政氏、宛らびに、佐野英隆助教授に厚くお礼申し上げ
ます。また、詳細な指導とご意見をいただき、外部資金を許可された明治製菓
株式会社種苗部理事佐藤隆彦、理事小林英彦、理事津波、飼育科開発研究所村松忠
康所長、野次宮中隊長、飼育科企画部加藤由起博部長、中村哲夫次長に衷心よ
り感謝申し上げます。各種の動物試料を提供していただいた子二基産株式会社
に心よりお礼申し上げます。最後に、明治製菓株式会社、食料開発研究所の古
谷野哲夫さまに心苦の謝意を申し上げます。

謝辞

本研究を行うにあたり、ご懇篤なご指導とご高配を賜りました広島大学生物圏科学研究科岡田正和教授、ならびに、佐藤清隆助教授に厚くお礼申し上げます。また、終始ご指導とご助言をいただき、外部発表を許可された明治製菓株式会社藤田節也専務取締役、同小林眞常務取締役、同食料開発研究所村田忠彦所長、羽太章中室長、同食料企画部加藤由起雄部長、中村哲夫次長に衷心より感謝申し上げます。各種の油脂試料を提供していただいた不二製油株式会社に心よりお礼申し上げます。最後に、明治製菓株式会社、食料開発研究所の古谷野哲夫主事に心甚の謝意を申し上げます。