

マイクロビーム X 線回折法によるチョコレートの高温ブルーム現象 における発現機構の解明

Clarifying the mechanism of chocolate blooming phenomenon under controlling high temperature by using microbeam X-ray diffraction

野口麗次^a, 本同宏成^a, 石橋ちなみ^a, 佐藤創平^b, 上野 聡^a
Reiji Noguchi^a, Hironori Hondoh^a, Chinami Ishibashi^a, Sohhei Sato^b, Satoru Ueno^a

^a広島大学大学院生物圏科学研究科, ^b(株)明治 菓子開発研究所
^aGra. Sco. Biosphere Sci., Hiroshima Univ., ^bConfectionary Develop. Res. Inst., Meiji Co. Ltd.

高温にさらされた状態でのブルーム発生メカニズムを解明するため、高温度に 3 日間保持した砂糖抜きチョコレートのマイクロビーム X 線回折測定を駆使したマッピング測定による脂肪ブルーム発生部位の局所構造解析を行った。その結果、ブルーム部位・ブルームと非ブルーム部位の境界・非ブルーム部位の間で、多形発生に著しい差異が認められた。この結果、脂肪ブルームの多形は V 型であり、その成長メカニズムは III 型+IV 型から V 型への多形転移によって生じることが示唆された。

キーワード： チョコレート、ココアバター、ブルーム現象、高温処理、マイクロビーム X 線回折測定、マッピング、多形

背景と研究目的：

チョコレートは、カカオ脂(以下、ココアバターと記す)にカカオマス・砂糖・粉乳などの粉末を加えて混ぜ込んだ食用固体脂である。チョコレートを長期間室温に放置したり、あるいは、気温の高い夏場に一昼夜室内に放置したりすると、表面が白くカビが生えたように見える、「脂肪ブルーム現象」が発生する。脂肪ブルーム現象が生じると、外観が悪いただけでなく、食用としても、舌触りが悪くなり、かつチョコレート独特のとろけ感が弱く感じられ、食感の劣化につながり、美味しさが損なわれる。チョコレートメーカーにとっては、脂肪ブルーム現象は品質劣化につながり、ひいては商品の売れ行きにも関わるため、この現象の解明と抑制が品質劣化を防止するための最重要課題であった。これまでの研究で、脂肪ブルーム現象の本質は、チョコレートの原料油脂である、ココアバター結晶の準安定状態の V 型多形から最安定状態の VI 型多形への多形転移および VI 型結晶の粗大化であることが判明している。ここで粗大化とは、大きさが 20–100 μm 程度の結晶が多数チョコレート表面に現れ、光がこの粗大結晶で乱反射することにより白く見えることが明らかになっている[1]。

近年、この脂肪ブルーム現象に、V 型多形から VI 型多形への多形転移を経ずに V 型のまま結晶が粗大化する別種の脂肪ブルーム現象の存在が見出され、脂肪ブルーム現象に対する認識が変わりつつある。この新種の脂肪ブルーム現象は、保存温度が 30 °C 以上の比較的高いときに生じることが知られており、高温(脂肪)ブルームと呼ばれている。高温ブルームになると、図 1 に示すように、まだら模様の混在したパターンが表面に現れることが知られており、なぜこのようなパターンを生じるのか疑問であった。このまだら模様の各場所での結晶多形が明らかになれば、まだら模様の形成モデルの構築に役立ち、最終的には、高温ブルームの

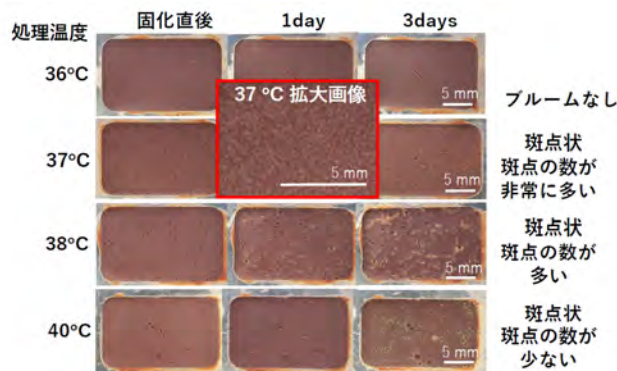


図1. 高温処チョコレート試料の時間変化

発生機構解明につながると期待される。

そこで本研究では、マイクロビーム X 線回折法により、まだら模様様の各局所位置での X 線回折測定を行い、各位置での結晶多形を明らかにし、また、マイクロビーム X 線回折測定で得られた結果を、偏光顕微鏡観察を駆使した各局所位置での融点の測定などと組み合わせて、結晶多形のみならず、油脂分子種の特特定も行うことを目的とする。これらの結果をもとに、高温ブルーム発生機構の解明を行う。

実験： 試料：砂糖抜きブラックチョコレート(㈱明治提供)

示差走査熱測定(DSC)により、融解を調べ融点(融解ピークのトップ)が 33.6 °C であり、35.6 °C で完全に融解することから、測定前の多形は V 型であることを確認した。

実験方法:4 種類の異なる熱処理を行った試料を用意した。熱処理は下記の通りである。20 °C にセットしたインキュベーターに薄膜状試料を放置後、試料温度をそれぞれ 36, 37, 38 および 40 °C に加熱し、それぞれの熱処理温度で 4 時間経過後、再び 20 °C にて 3 日間放置してブルームを発生させた。

マイクロビーム X 線回折測定は、顕微鏡によりブルーム発生を確認し、そのブルーム部分および周囲の非ブルーム部分を覆うように、マイクロビームの照射開始と終了の位置を確認後、ブルーム部分を 5 μm で移動させながらマイクロビームを照射し、一定間隔で離れた局所位置の X 線回折測定を行った(マッピング測定)。測定後、試料の温度を 10 °C, 20 °C と上昇させて測定を行った。

実験条件：測定したビームライン：BL46XU
 エネルギー12.4 keV, カメラ距離 約 0.5 m
 検出器：PILATUS 2M
 マイクロビームの大きさ：2.71 × 3.73 μm
 マッピング幅：縦横ともに 5 μm
 1 点における露光時間：0.5 s

結果および考察：

図 1 に、36, 37, 38, 40 °C の高温に一度さらし 3 日間経過した後の砂糖抜きチョコレートの外観を示す。これら試料の温度処理は、実験方法に記載された通りである。36 °C 処理の試料では、熱処理後 3 日間経過後もファットブルームは現れていない。一方、37, 38, 40 °C 処理の場合では、斑点状ブルームが現れた。37 °C では比較的細かな斑点状ブルームが数多く、現れていたのに対し、38 °C, 40 °C と処理温度が上がるにつれて斑点状ブルームが大きいかつ個数が少なくなっていた。このように処理温度の 1 °C 刻みのわずかな差でブルームの現れ方が著しく異なっていた。

図 1 の試料一つ一つに対応した、研究室での X 線回折測定結果を図 2 に示す。36 °C および 37 °C では、時間経過に関係なく常に V 型多形が出現していた。これに対し、38 °C および 40 °C では、IV 型多形と V 型多形が共存していた。ただし、どちらの処理温度においても、時間経過とともに V 型多形に対応する回折ピーク(図 2 の矢印)が成長していた。さらに 36 °C および 37 °C の比較的

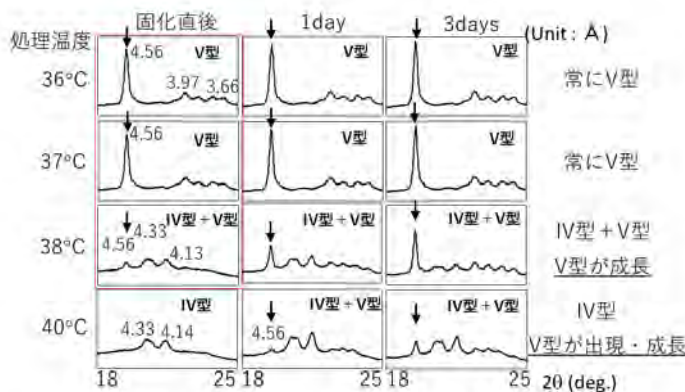


図2. 図1のチョコレート試料のX線回折測定結果

低温時に比べて 38 °C および 40 °C の高温で熱処理した時の方が V 型に特徴的な回折ピークが小さかった。図 1 および 2 を比較検討すると、36 °C および 37 °C の比較的低温時では、試料調整直後から V 型多形がたくさん現われ、それもサイズが小さいので、斑点は見られていない。しかしながら、38 °C および 40 °C の高温で熱処理した場合は、IV 型多形から V 型多形への多形転移が day 単位で生じていた。すなわち、V 型多形の出現はゆっ

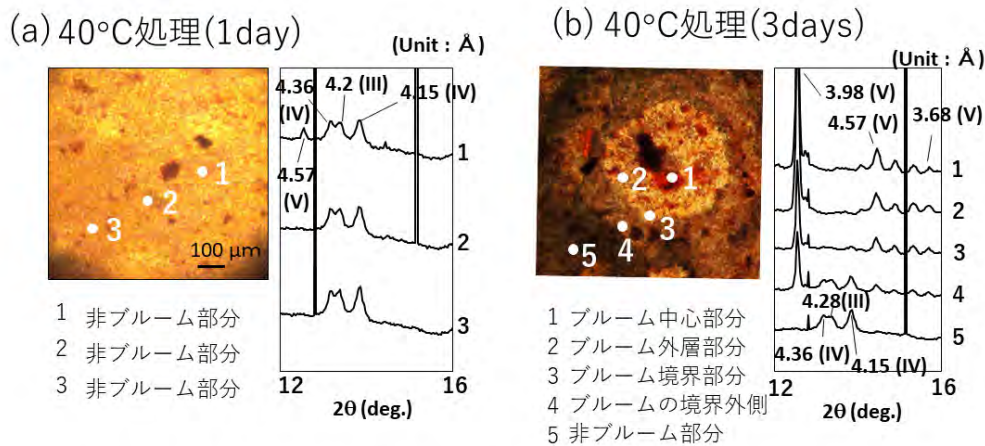


図3. 40°C熱処理試料のマイクロビームX線回折測定結果
(a) 作製後1日経過後, (b) 作製後3日経過後

くりと現れ、しかも、1か所で粗大化するブルーム現象が生じていたと考えられる。したがって、IV型多形からV型多形への多形転移が、高温でのブルーム出現と関係があると考えられる。そこで、まず、38°Cおよび40°Cに生じている斑点状ブルームの結晶多形を同定し、さらに斑点状ブルームの局所構造を調べるため、BL46XUにてマイクロビームX線回折測定を行った。測定はそれぞれの位置のX線回折測定結果より、斑点状ブルームを含むマッピング測定を行った。

図3は、マイクロビームX線回折測定の結果を示す。試料には、40°Cで熱処理を行い、試料作製後、1日経過後(図3(a))および3日経過後(図3(b))の様子を示す。図3(a)では、斑点状ブルームが現れておらず、図3(b)では、斑点状ブルームが現れている。測定は、マッピングで行ったが、ここでは、非ブルーム・ブルーム位置で結果を端的に比較するため、典型的な位置での結果のみを示す。(a)、(b)ともに左側の写真中に示されている数字の白点部分のX線回折測定結果が右側に示されている。それぞれ、番号の若い結果から順に上から下へと並べられている。なお、図3(b)中の写真は、粗大結晶をわかりやすくするために偏光顕微鏡写真で示してある。図3(a)によれば、1-3の局所位置すべてでIII型多形およびIV型多形の共存状態であり、1番の位置にはV型多形も現れ共存していた。図3(b)によれば、偏光顕微鏡写真の中央付近の白色円状部分がブルーム部分である。白点1番は、ブルームの中心部を、白点2番はブルームの外層部を、白点3番はブルームの境界付近を、白点4番はブルームのすぐ外側を、白点5番はブルームから大きく離れた非ブルーム部分の位置を示す。右側のマイクロビームX線回折測定結果によれば、1-3番の位置、すなわち、ブルーム部分では、典型的なV型多形が現れていた。4番の位置では、III型・IV型およびV型多形の共存であった。5番の位置では、V型多形は現れず、III型多形とIV型多形の共存のみであった。すなわち、ブルームを引き起こしている粗大結晶の結晶多形はV型であり、ブルームのすぐ外側では、III型・IV型・V型多形の共存、ブルームからかけ離れた非ブルーム部分では、III型とIV型多形の共存のみでV型多形は現れていなかったことが判明した。このことから、斑点状ブルームの発生メカニズムについて考察を加えると、まず、III型とIV型多形の共存状態だった試料が、ある場所でV型多形に転移を開始し、次に、生じたV型多形を核として次々にV型多形が現れ成長し、最後にV型の粗大結晶が生じると考えられる。

今後の課題：

今後、試料の調整条件を変えて、すなわち、高温に4時間保持する時間を半日や24時間経過に変えて、同様の測定を行い、高温保持におけるブルームの発生メカニズムや多形転移が異なるかどうかを調べたい。

参考文献：

[1] 上野 聡, チョコレートはなぜ美味しいのか(集英社新書086G), 集英社, 東京, 2016年, 第1-2章.