

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18698

研究課題名(和文) チョコレート中の油脂移行経路の可視化

研究課題名(英文) Visualization of oil migration pathway in chocolate

研究代表者

本同 宏成 (Hondoh, Hironori)

広島大学・生物圏科学研究科・講師

研究者番号：10368003

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：液状油がどのようにチョコレート内部に浸透していくのかを明らかにするため、シリコンオイルを用いた油脂移行を可視化する手法を開発し、チョコレート内部を観察した。これまでの研究では、液状油は拡散、もしくは毛管力の2つの機構で移行すると考えられていたが、本研究の結果、これらの2種類に加えて、拡散と毛管力を合わせた3つ目の機構が存在することが示された。これによりチョコレート内の油脂移行の理解が進んだといえる。

研究成果の概要(英文)：We have developed a novel method to observe oil migration in chocolate using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. With this method, we identified three different mode of oil migration, diffusion, capillary force and the combination of them. Silicone oil migration in chocolate extruded liquid oil of cocoa butter to the surface of chocolate. This liquid oil accerlated fat bloom formation on chochoate.

研究分野：食品の構造形成およびその制御

キーワード：油脂 結晶 拡散 毛管力 構造 粒子 シリコンオイル

### 1. 研究開始当初の背景

チョコレートは世界中で食されている嗜好品である。近年は、カカオに含まれるポリフェノールの健康への効果により、さらなる注目を浴びている。またクッキー等と組み合わせたチョコレート菓子類の種類も豊富である。チョコレートは一般に、カカオ由来の油脂であるココアバター中にカカオマスや砂糖、粉乳が分散した構造をしている。その際、ココアバターは結晶として固化しており、その結晶構造により融点や口どけが変化する。チョコレートの市場規模は、世界的には6兆円、日本国内では4500億円程度あり、また規模は年々大きくなっている(日本チョコレート・ココア協会HP)。

このようにチョコレートは大量に消費されているが、同時に、保存中の品質劣化が大きな問題となっている。保存中の劣化は、その出現まで数カ月かかるため、どの程度廃棄されているのかを見積もるのは難しいが、少ない量のチョコレートが廃棄されていると考えられている。チョコレートの品質劣化は、ブルームによる、見た目、口どけの悪化が主である。これは高温で表面が融解したときや長期にわたる保存時に、チョコレート表面が白化し、融点が上昇する現象である。チョコレート表面にカビが生えたように見え、同時に口どけも悪くなるため、ブルームは消費者に好まれない。長期保存によるブルームのほか、プラリネチョコレートやクッキー生地をコーティングしているチョコレートでは、フィリングとチョコレート間で油分が相互に移動することで引き起こされるブルームもある。この油分の移動は油脂移行と呼ばれ、チョコレートが柔らかくなる、表面がブルームするなどの問題の原因となる。油脂移行が起きると、チョコレート内部に数パーセント含まれている液状油が表面ににじみだし、その液状油脂にチョコレートが融解、再結晶化することで表面が荒れ、白色化、ブルームすると考えられている。原子間力顕微鏡を用いた過去の研究では、液状油がチョコレート表面に噴出し、その後油脂が針状に結晶化しブルームする様子が観察されている。油脂移行は、フィリング中の油脂成分とチョコレート中の油脂成分が異なることで引き起こされる拡散と、チョコレート中の隙間を表面張力による毛管現象で移行する2つのメカニズムが提唱されている。近年、毛管力による油脂移行が、拡散に比べて非常に早いことが実験により示されたが、実際のチョコレート内部において、拡散、毛管力による油脂移行がそれぞれどの程度の影響を与えているのかは不明であった。

### 2. 研究の目的

油脂移行の研究では、スライスしたチョコレートを用い、移行した油脂成分のクロマトグラフィーによる定量分析、核磁気共鳴画像法や蛍光染色による移行油脂の可視化、定量

化が行われている。しかしながら、これらの測定は空間分解能が高くないため、油脂移行経路の特定には至っていない。また、チョコレート中の固体成分(カカオマス、砂糖)のサイズと移行速度に関係があることから、内部構造が油脂移行速度に大きく影響する。加えて理論的なアプローチもなされているが、未だに拡散と毛管力由来の油脂移行をそれぞれ分けて測定するには至っていない。また油脂がどのような経路を通して移行するのかも不明である。本研究では、移行させる油脂にシリコンオイルを用い、その検出にエネルギー分散型X線分光法(EDX)を用いた手法を新しく開発し、本手法を用いて油脂移行経路を可視化すると同時に、油脂移行によるブルーム形成メカニズムを明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

市販のチョコレートや、研究室で作製した板状チョコレートを用い、それらにシリコンオイルを浸透させることで、油脂移行経路を染色、可視化した。走査型電子顕微鏡(SEM)およびエネルギー分散型X線分光法を用い、染色したチョコレート断面に存在しているシリコンオイルの分布を観察した。シリコンオイル分布の観察と同時に、カカオマス由来のリン、もしくはカリウムを検出することで、チョコレート内部に存在するこれらの粒子の分布および油脂移行経路との関係解明を試みた。またチョコレート表面に噴出する液状油およびそれによって引き起こされるブルーム量を分光測色計により定量し、油脂移行との関連を調べた。これらの方法により、チョコレート内部構造および油脂移行のメカニズム解明を目指した。

### 4. 研究成果

初年度は(1)チョコレート中および粒子の周囲における油脂移行観察、(2)油脂移行により噴出する液状油の分布や密度測定、(3)内部におけるチャネルの分岐構造解明の3点を主な目的として研究を行った。

(1)チョコレート内部のシリコンオイルの分布を定量的に解析したところ、2種類の異なる機構により油脂移行が起きていることが示唆された。またチョコレートのさらに内部には点状にシリコンオイルが観察されたことから、界面から連続的に分布しているシリコンオイルに加え、非常に速い速度で内部へと浸透していく機構が存在することが明らかとなった。これまでは拡散および毛管力により別々に油脂移行が起きると考えられていたが、本結果よりこれらの機構を組み合わせた3つ目の油脂移行機構が明らかとなった。粒子周辺の油脂移行観察では、EDX観察による移行量の定量化に成功した。粒子自体についてはEDX観察結果からリンやカリウムは検出されず、炭素を多く検出したことから、砂糖粒子であると推定された。また粒子

周辺におけるシリコンの存在量を定量したところ、粒子非存在部と比較して有為な違いは見られなかった。このことから、チョコレート内の砂糖粒子表面では特にシリコン油は多くなく、粒子-油脂結晶界面は油脂移行に積極的には関与しないことが示唆された。しかしながら、SEM 観察像に比べて EDX の信号検出の空間分解能は低く、粒子の極表面におけるシリコンオイルを検出できていない可能性も残っている。SEM 観察のみならず、EDX による高分解能の観察により、粒子表面の様子を明らかにする必要がある。

(2) 液状油の分布、密度測定、特に板状チョコレート成型時に型面に記されている模様や取り込まれた気泡が液状油噴出に与える影響に着目し測定を行った。チョコレート表面には型離れをよくする目的のためにパターンが刻まれることが多い。チョコレート表面からの液状油の噴出を観察したところ、このパターンの周辺からの液状油の噴出が、他の部分に比べ有為な早いことが明らかとなった。またチョコレートを切断し、表面付近を観察したところ、表面に刻まれているパターンの周囲に気泡の存在が確認された。このことからパターンの周辺では気泡が残りやすく、その結果チョコレートの内部構造が変わり、油脂移行が早くなることが示唆された。しかし同時に、チョコレート表面における気泡の位置と、液状油が噴出する位置には相関がないことも明らかとなった。以上の結果より、チョコレート表面に刻まれるパターンは内部構造に影響を与える可能性があり、特に気泡が取り込まれることが重要であることが示唆されたが、部位により気泡の影響は異なる可能性があることが明らかとなった。

(3) 内部における分岐構造解明では一定の結果を得た。一部からシリコンオイルを移行させ、チョコレート内部におけるシリコンオイルの広がり具合を、表面に現れる液状油の分布から推測した。表面に現れる油滴の分布を経時的に観察したところ、シリコンオイル移行部より時間とともに広がりをみせた。このことから油脂移行経路はチョコレート内部で分岐しており、広範囲に広がっていることが明らかとなった。またその広がり具合は等方的であり、チョコレート内部は均質な細孔構造を持っていることが示唆された。

これらの結果を踏まえて2年目には(4)油脂移行の速度に及ぼす粒子の影響、(5)シリコンオイルの分布の経時変化、について観察を行い、油脂移行の詳細なメカニズムの解明を試みた。

(4) 砂糖やカカオマス粒子として含む市販のチョコレートおよび、ココアバターのみを固めたモデル油脂ブロックを用い、それぞれにシリコンオイルを移行させたときの移行速度を重量の経時変化から求めた。モデル油脂ブロックにはシーディングを行い、市販のチョコレート同様V型の多形に結晶化させ

た。これは多形による油脂結晶ネットワークの違い、およびVI型などの不安定多形に結晶化させた後のV型への多形転移による内部構造変化を防ぐためである。これらの試料を用いて油脂移行速度を比較したところ、粒子を含まないモデル油脂ブロックの方が油脂移行速度は明らかに遅くなった。すなわち粒子の存在により油脂移行が促進されることが示唆された。また試料に衝撃を与えた際の効果も異なっていた。モデル油脂ブロックでは衝撃を与えても油脂移行速度に影響しなかったのに対し、市販チョコレートでは衝撃を加えた場合の方が油脂移行速度が速かった。このことから、粒子が存在すると衝撃に対して脆くなり、油脂移行経路が作られることが考えられる。しかしながら前年度の結果では粒子の表面は特別、油脂移行経路として働かないことが示唆されており、粒子がどのように油脂移行を促進するのか、より詳細な研究が必要である。

(5) EDX によりチョコレート内部のシリコンオイルの分布を経時的に調べた。市販のチョコレートを用いた以前の実験では、シリコンオイルの量は界面からの距離に応じて指数関数的に減少したのに対し、新たにS字型に減少する試料が得られた。しかしながら市販のチョコレートの製造工程が変化しており、このような異なる分布が得られた原因は特定できなかった。そこで自身で調整した試料を用いた実験も行ったが、指数関数およびS字のどちらの分布も観察され、その詳細は不明なままである。実験の保管期間が長くなるほどS字型の分布を示す試料が増える傾向が示された。このことから、経時的に油脂移行を抑制するように内部構造が変化していることが考えられる。また実験に供する前の保存条件と実験での保存条件に数度の違いがあったため、このような温度の違いによっても内部構造が変化する可能性がある。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

H. Hondoh, K. Yamasaki, H. Ikutake, S. Ueno, Visualization of oil migration in chocolate using scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy, Food Structure, (2016) 8, 8-15. DOI: 10.1016/j.foostr.2016.04.001 査読あり

[学会発表](計 7 件)

1. H. Hondoh, S. Ueno, Diffusion coefficient of cocoa butter in canola oil, 14th Euro Fed Lipid Congress, 2016年9月18-21日, Ghent (Belgium)
2. 本同宏成, 上野聡, 「キャノーラ油中のコ

コアバターの拡散係数測定」日本油化学会第55回年会,2016年9月7-9日,奈良女子大,(奈良県・奈良市)

3. 本同宏成,「チョコレートの内部構造と油脂移行」第43回食品の物性に関するシンポジウム,2016年9月1,2日,広島アステールプラザ(広島県・広島市)

4. H. Hondoh, Novel Approach to Visualize Oil Migration in Chocolate, 2016 Korean Society of Food Science and Technology International Symposium and Annual Meeting, 2016年8月17-19日, Daegu (Korea)

5. 本同宏成,幾竹美晴,下田康平,青木大,上野聡,「チョコレート中の油脂移行観察」第39回バイオレオロジー学会年会,2016年6月18,19日,東海大学校友会館(東京都・千代田区)

6. H. Hondoh, M. Ikutake, K. Shimoda, S. Ueno, Anisotropic oil migration in chocolate, 2nd Food Structure and Functionality Forum Symposium, 2016年2月28日-3月2日,シンガポール(シンガポール)

7. 本同宏成,「走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型X線分光法によるチョコレート内油脂移行メカニズムの解明」第62回食品科学工学会,2015年8月27-29日,京都大学(京都府・京都市)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

本同 宏成 (Hondoh Hironori)

広島大学・生物圏科学研究科・講師

研究者番号:10368003