

O/W エマルションタイプのチョコレート中の油滴中における 油脂混合状態の解明

Clarification of Binary Mixture in an Oil Droplet of O/W Emulsion Type Chocolate

大田 めぐみ^a, 石橋 ちなみ^a, 本同 宏成^a, 佐藤 眞直^b, 上野 聡^a
Megumi Ohta^a, Chinami Ishibashi^a, Hironori Hondoh^a, Masugu Sato^b, Satoru Ueno^a

^a 広島大学, ^b (公財)高輝度光科学研究センター

^aHiroshima Univ., ^bJASRI

O/W エマルション型チョコレート(ガナッシュ)中の主な油脂であるココアバター(CB)と乳脂(MF)について、ガナッシュ中の油滴一粒にマイクロビームを照射し、温度変化の各段階におけるガナッシュ油滴中の油脂混合状態を解明することを試みた。その結果と DSC 測定および偏光顕微鏡観察の結果を総合的に考慮することにより、CB および MF の中融点成分が混晶を形成し、その多形は、準安定な β' 型であることが判明した。

キーワード: チョコレート、O/W エマルション、油脂混合状態、マイクロビーム X 線回折測定

背景と研究目的:

ガナッシュはチョコレートに生クリームや洋酒などを混ぜ合わせ、固さを調整したチョコレートクリームである。生チョコレートとも呼ばれ、口どけが良いことが特徴である。作製条件により構造が変化し、O/W エマルション状態や W/O エマルション状態などをとる。ガナッシュはエマルション状態であることに加え、カカオマスや砂糖が含まれているため、内部構造は複雑であり、その詳細は解明されていない。本研究では O/W エマルション型ガナッシュに着目し、内部構造の解明を目的に実験を行っている。また、ガナッシュの特徴である良い口どけは油脂結晶の融解挙動が関与している。ガナッシュ中に含まれる油脂はチョコレート中のココアバター(CB)と生クリーム中の乳脂(MF)である。ガナッシュ中ではこれら 2 つの油脂が結晶化しており、その結晶の融点がガナッシュの口どけを左右する。そこで問題となるのが O/W エマルション中の 2 種類の油脂の混合状態と結晶多形である。

CB と MF の油脂混合状態について、2 つの仮説が考えられる。1 つは単独状態で CB と MF の油滴がそれぞれ単独で存在している状態である。この場合、CB と MF それぞれ単体の融点を示す。2 つ目は共存状態で、CB と MF が同じ油滴内に共存している状態である。この場合、CB に MF が混ざることによって、融点が低下すると考えられる。このように油脂の混合状態は結晶の融点に影響する。我々の過去の研究で、偏光顕微鏡観察の結果から共存状態であることが示唆されているが、油脂結晶の融点の観点から、油脂の混合状態や結晶多形を関連させた研究はなされていない。本研究では、これまで、O/W エマルション型ガナッシュの油脂結晶の融点に着目し、CB と MF の混合状態と結晶多形との関係を明らかにすることを目的とし、これまでに以下のことが明らかとなった。

(1) ガナッシュの内部構造は、CB と MF は別々に油滴を形成しているのではなく、油滴内に CB と MF が混在している。

(2) 油脂には、中融点成分と高融点成分の結晶がある。ガナッシュの中融点成分(21.0 °C)は CB と MF 中融点成分由来であり、 β' 型で混晶を形成していると考えられる。ガナッシュの高融点成分(32.6 °C)は MF 高融点成分由来であり、 β 型で CB と共晶を形成していると考えられる。

一方、CB と MF の混合系については、バルク系において結晶状態でお互いに混ざりあわない共晶をとることが過去に報告されている。したがって、ガナッシュ中の油滴中で二種類の油脂 CB と MF はどのような状態で結晶化しているのかが問題となる。

本申請課題では、ガナッシュ中の油滴一粒にマイクロビームを照射し、試料中のたくさんの

粒子について多数回測定し、それらの回折 X 線を検出・解析することにより、ガナッシュ油滴中の油脂混合状態を解明することを試みる。

実験：

試料には、ココアバター(CB)と生クリーム(MF)を用い、CB : MF = 3 : 2 の重量比で攪拌・混合させた。ガナッシュ油滴内の結晶多形の分布を明らかにするため、放射光マイクロビーム X 線回折測定により、油滴粒子にスキャンニング測定を行い、局所構造解析を行った。放射光マイクロビーム X 線回折測定は、BL46XU ステーションにて行った。カメラ距離 0.7-1 m 程度、エネルギーは、12.4 keV であった。ビームサイズは、直径 2 μm 角とした。顕微鏡で試料を覗きながら、測定箇所を決め、その付近での走査範囲および走査間隔をこれまでの経験と知見により決定し、プログラムに入力し測定を行った。測定前に顕微鏡で見ながらマイクロビーム X 線の照射位置を確認し、プログラムに走査範囲と走査間隔を入力後、自動測定を行った。測定時間は、1つの局所構造あたり 1 s とし、走査範囲は、粗大結晶の少し外側から行い、粗大結晶の大きさに拠るが、平均直径 40 μm である。走査間隔は、5 μm 間隔で行った。試料容器には顕微鏡観察用加熱冷却装置 Linkam TH-600 (Linkam Co. Ltd, Cambridge, UK)を用い、所定の位置に薄膜試料(膜厚は約 50 μm)をセットした。Linkam には、顕微鏡の光源光を通すための直径 1 mm の穴が開いており、試料をその穴を塞ぐように設置する(所定の位置)。この穴をマイクロビーム X 線が透過し、試料からの回折光が得られる。試料の温度は 5 $^{\circ}\text{C}$ に保温し、5 $^{\circ}\text{C}$ でのスキャンニング測定後、Linkam を制御して温度を上昇させ各温度でのマイクロビーム X 線回折測定(スキャンニング測定)を行った。検出器には、ビームラインに備え付けの PILATUS 2M (Dektris Ltd., Switzerland)を用いた。

結果および考察：

測定結果を Fig. 1 に示した。Fig. 1(a) の写真はスキャンニング測定を行った油滴粒子である。40 μm 程度の油滴粒子を 5 μm 間隔でスキャンニング測定を行った。右側にはスキャンニングを行った箇所のうち、油滴粒子中央の四角で囲った部分の小角側の 2 次元回折像を示した。Fig. 1(b) に Fig. 1(a) の油滴粒子中央部を縦にスキャンニング測定を行った結果を示す。写真の上から順番に番号を付けた。0-10 番のデータのうち、5 番から 9 番まで回折ピークが見られた。0-10 番のデータの上には、CB と MF の回折像を示した。

Fig. 2 は Fig. 1(b) のスキャンニング測定結果の 1 次元解析結果である。また、単体のデータとして CB および MF の 1 次元解析結果も示している。

CB には小角側に 49.2 \AA 、広角側に 4.23 \AA 、3.85 \AA の III 型(β' 型)多形を示す回折ピークが出現した。MF には小角側に 40.0 \AA の 2 鎖長構造を示す回折ピークが出現した。広角側に 4.15 \AA 、3.81 \AA の β' 型多形を示す回折ピークと 4.58 \AA の β 型多形を示す回折ピークが出現した。ガナッシュでは、小角側の 5-9 番に約 46 \AA の回折ピークが出現した。場所ごとに回折ピークトップが若干異なっているが、49.2 \AA (CB)と 40.0 \AA (MF)の間にピークトップが現れていた広角側は

4-9 番に 4.22 \AA と 3.8 \AA の β' 型多形を示す回折ピークが出現した。Fig. 3 は、Fig. 1(a) の油滴粒子の全体について行ったスキャンニング測定の結果を示す。小角側の回折ピークトップから算出した繰返し周期(d 値、長面間隔)を示している。灰色部分は回折ピークが見られなかった箇所、黒

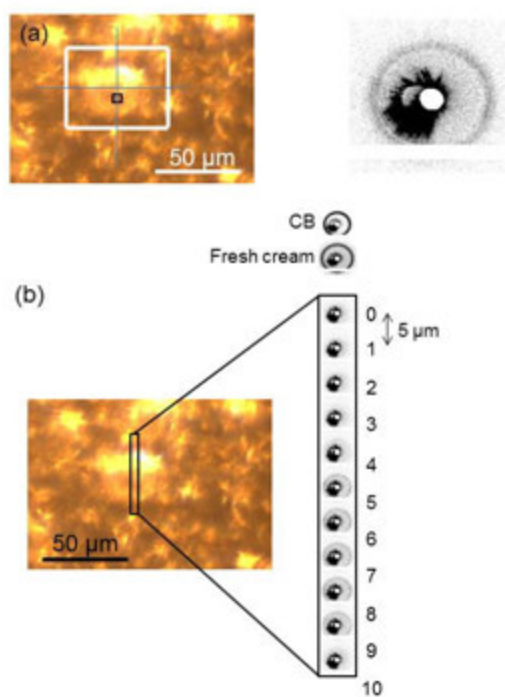


Fig.1 O/Wエマルジョンチョコレートの油滴一粒子のマイクロビームX線回折測定。
(a) 測定を行った油滴像、
(b) 油滴のスキャンニング(縦列)

色部分は測定の見損部分で、データが存在しない箇所を示している。ガナッシュ油滴粒子内部は約46 Åのd値を示した。Fig. 2 に示されている単体の測定結果より、CBは49.2 Å、生クリームは40.0 Åであったことから、ガナッシュ油滴内部はCBとMFの中間のd値であった。

したがって、どの局所位置も同じ結果、すなわち小角側に約46 Åの回折ピークが、広角側に4.22 Åと3.8 Åのβ'型多形を示す回折ピークが出現した。この結果は測定した10個の油滴粒子すべてで同様の結果を示した。

また、DSCとX線回折装置による温度変化した試料の測定結果より、MFの中融点成分がCBと混晶を形成することを示唆する結果が得られている。

以上の結果より、ガナッシュの鎖長構造は約46 Åであり、CB(49.2 Å)とMF(40.0 Å)の単体の回折ピークは現れなかった。混晶の場合には単体の回折ピークが現れず、1つの回折ピークになる。すなわち、ガナッシュ油滴中のCBとMFは混晶を形成していると考えられる。また、CBとMF中融点成分はβ'型で混晶を形成していると考えられる。

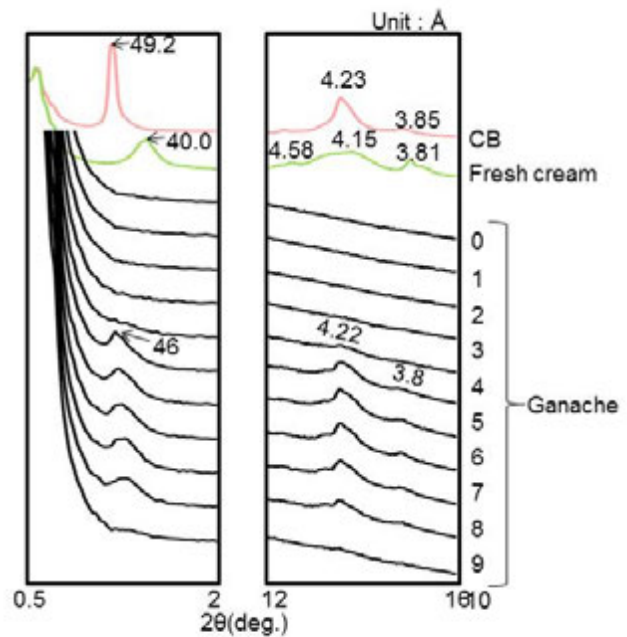


Fig.2 Fig.1(b)のX線回折データの一次元データ

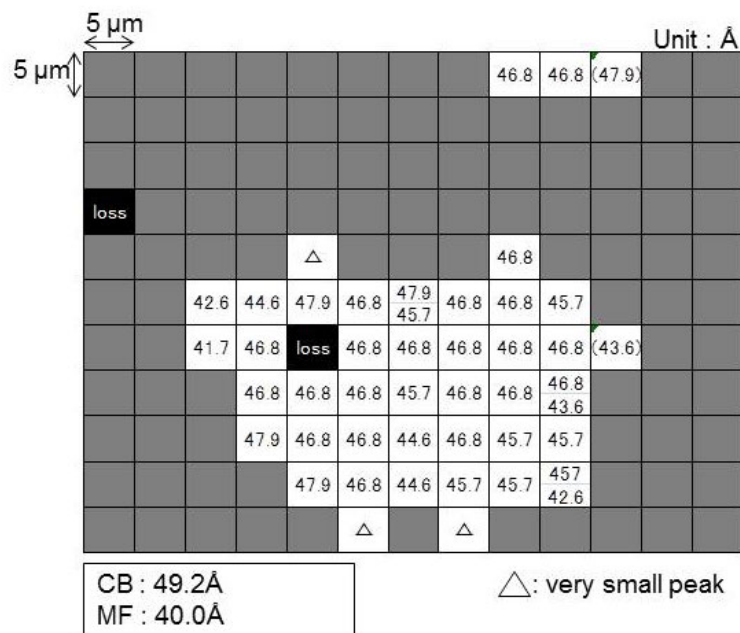


Fig. 3 Fig.1(a)の油滴の全体のスキヤニングを行った結果。数値はラメラ周期(長面間隔)を示す。

今後の課題:

今回得られた結果の再現性を確認し、より詳細にスキヤニングを行い、詳細な分布を調べること、また、二次元データをよく解析し、配向性の有無と分布についても調べたい。