

トリアシルグリセロールからなる分子間化合物を用いたカカオバター代用脂の開発に関する研究

渡邊, 慎平

<https://hdl.handle.net/2324/7329563>

出版情報 : Kyushu University, 2024, 博士 (農学), 論文博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名 : 渡邊 慎平

論文題名 : トリアシルグリセロールからなる分子間化合物を用いたカカオバター代用脂の
開発に関する研究

区 分 : 乙

論 文 内 容 の 要 旨

チョコレートは、カカオ脂の結晶からなる高次構造に、微粒化された砂糖やカカオ固形分が分散した固体コロイドである。そのおいしさは連続相をなすカカオ脂が口腔内で素早く融解することで、清涼感と同時にカカオ由来の風味が解放されて発現する。この素早い融解挙動はカカオ脂固有のトリアシルグリセロール (Triacylglycerol: TAG) 組成とそれらの結晶多形に由来するものであり、カカオ特有の香気と共に人々を魅了してきた。カカオ豆生産は約 80% を西アフリカ諸国に依存し、その多くが小さな家族農園にて労働集約的に行われる。しかし近年カカオ豆生産は複雑な課題に直面し、持続可能性が極めて低く、特に 2030 年以降はカカオ原料の需給が逼迫し、深刻なカカオ原料不足が予想されている。このカカオ需給バランスの崩壊に伴うチョコレート不足と価格上昇の懸念から、カカオ脂の代替素材であるカカオ代替油脂 (Cocoa butter alternative: CBA) は、チョコレート製造に不可欠な素材となり、その利用に高い期待が寄せられている。

カカオ脂はグリセロール骨格の 1 位及び 3 位に飽和脂肪酸 (Saturate fatty acid: Sat)、2 位にオレイン酸 (O) を有する対称型 TAG (SatOSat 型 TAG) を 80% 以上含む。この対称型 TAG は 1 位及び 2 位に飽和脂肪酸、3 位にオレイン酸を有する非対称型 TAG (SatSatO 型 TAG) や、1 位及び 3 位にオレイン酸を、2 位に飽和脂肪酸を有する対称型 TAG (OSatO 型 TAG) と等モルで分子間化合物 (Molecular compound: MC) を形成する。我々はこの事実に着目し、MC を活用した新規 CBA の開発を進めた。

まず 1,3-distearoyl-2-oleoyl-glycerol (SOS)、1,2-distearoyl-3-oleoyl-*rac*-glycerol (*rac*-SSO) 及び 1,3-dioleoyl-2-stearoyl-glycerol (OSO) の 3 成分混合挙動を解析した。熱力学的に安定型な SOS/SSO/OSO 混合物を網羅的に調製し、X 線回折測定 (X-ray diffraction: XRD) 及び示差走査熱量測定 (Differential scanning calorimetry: DSC) にて結晶構造及び混合相挙動を解析した。その結果、SOS が 50%、その他が 50% (SOS/(*rac*-SSO+OSO)=50/50) の場合、任意の OSO 濃度で MC 由来の 2 鎖長最安定構造 (β -2) の形成のみを認めた。SOS が 50% でかつ異なる濃度の SSO 及び OSO の混合物の相平衡状態図より、この混合物は 2 つの MC ($MC_{SOS/SSO}$ と $MC_{SOS/OSO}$) が混晶を形成した状態であることを確認した。一方 SOS が 50% から外れた場合、MC を形成しない TAG が MC と相分離し共晶を形成した。次に SOS が 50% の混合物に対して、放射光を用いた XRD

(SR-XRD) による MC 形成の速度論的な相挙動の解析を実施した。その結果、冷却過程にて $MC_{SOS/SSO}$ の α 型と $MC_{SOS/OSO}$ の β -2 型が析出し、加熱過程で $MC_{SOS/SSO}$ は最安定型 β -2 結晶へと転

移したのちに2種のMCが混晶を形成することが明らかとなった。以上よりカカオ脂中の $S_{at}O_{Sat}$ 型TAGと等量の $S_{at}S_{at}O$ 型TAG及び $O_{Sat}O$ 型TAGの混合物が、従来のチョコレート油脂と異なる結晶構造を有するCBAとなる可能性を見出した。本結果を受け、SSO及びOSOを配合したチョコレートを単純冷却にて成型し、物性や保存性を評価した。その結果、先述の結果と一貫してチョコレート中油脂部が $CB/(SSO+OSO)=50/50$ にて $MC_{CB/SSO/OSO}$ の形成を認め、 $CB/SSO/OSO=50/0/50\sim 50/20/30$ のチョコレートは長期保存でも外観劣化が無く、良好な硬さと融解挙動を発現した。以上の結果より2種のMCを活用した新たなCBAを開発するに至った。

パーム核油等のラウリン酸型カカオ置換脂(CBS)は、単純冷却にて直接準安定型(β' 型)で固化し、カカオ脂類似の物性を示す。CBSを基調としたチョコレートには、CBS相からCBが速やかに相分離し、カカオ脂のTAGやCBS中のtrilaurin (LLL)などが多形転移し、激しい外観劣化を呈する課題がある。我々はMCを活用し本課題の解決を目指した。まずLLLと等モル混合したSOS及びOSOの3成分混合相挙動をSR-XRDにて解析した。その結果、冷却過程で析出した β' 型のLLLが、その後の $MC_{SOS/OSO}$ β 型の析出により速やかに β 型へ転移し、混合物全体が最安定型となることを確認した。MC形成によるSOSの β 型結晶化およびLLLの多形転移促進現象により、LLL/SOS/OSOを最安定 β 型へと誘導できたことから、CBSを基調としたチョコレートにOSO配合を配合することで、チョコレート中の油脂を最安定型にて固化でき、ファットブルームを抑制できる可能性が示された。そこでCBS/カカオ脂/OSOを含むチョコレートを単純冷却で成型し、保存性を評価した。まずXRDによりチョコレート中油脂の結晶多形を解析したところ、成形直後から安定多形を形成し、保存後も結晶多形に変化は認められなかった。さらにチョコレートの保存試験では、OSOを含まない対照区が短期間で激しい外観劣化を発現したのに対し、OSO配合区は長期に渡り一切の外観劣化が観察されなかった。OSO脂とカカオ脂のMC形成によるLLLの多形転移促進現象がチョコレートの外観劣化抑制に関与している可能性が推察された。

以上より、本研究によってMCの活用により新たなCBAを開発するに至った。特にこれら新規のCBAは高い保存安定性を示すことから、賞味期限延長と廃棄物削減が期待でき、SDGs目標12の「作る責任、使う責任」の達成にも貢献できる素材と言える。来たる地球規模の課題に対して本素材が世界中で活用されることが期待される。