

令和3年度 お茶の水女子大学 理学部化学科

後期日程入試 論述試験問題

注意事項

試験開始の合図があるまで、この問題冊子を開いてはいけない。

解答は答案用紙の所定欄に記入すること。

答案用紙には受験番号と氏名を記入すること。

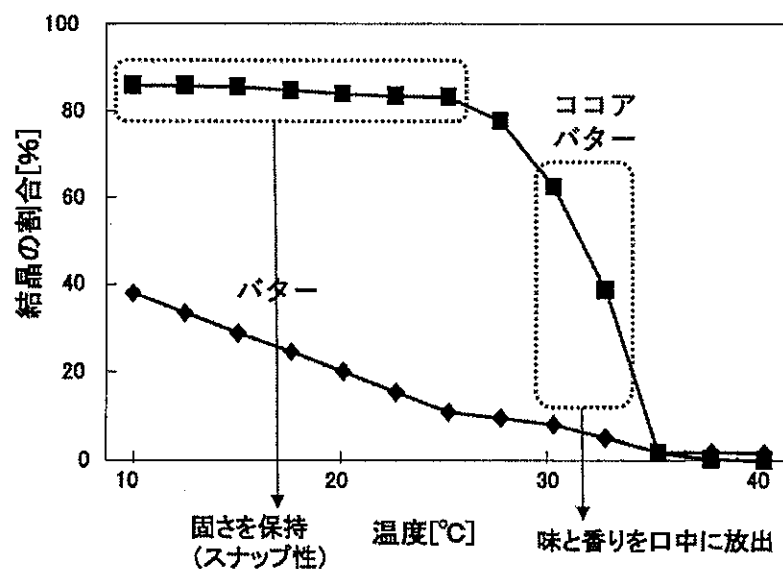
問題冊子や答案用紙に印刷の不具合がある場合は申し出ること。

1 次の文章を読み、問1～3について論述せよ。

チョコレートの「美味しさ」というと、カカオがもたらす独特の風味を思い浮かべる人が多いでしょう。しかし、チョコレートの風味を楽しむためには、テクスチャー（食感）も大事です。もし口に入れたときにトロリと溶けなかったら、カカオの風味や砂糖の甘味が広がることもありません。

そして、チョコレートのあの食感をもたらすのは、原料であるカカオ脂（ココアバター）の性質にほかなりません。バターや食物油といったほかの油脂とは違うココアバター独特の性質や結晶構造に、チョコレートの美味しさの秘密があるのです。

それでは、ココアバターはどんなふうに溶けるのでしょうか。グラフを見ると、低温での結晶の割合がバターよりも高く、温度が上昇してもしばらくはその割合があまり変わりません。25℃くらいまでは80%以上が結晶で、固体の状態を保っているわけです。



グラフ 油脂の固体脂含量曲線。

(出典：上野聡，化学と教育 67 巻，p. 268，2019 年。)

しかし、25℃を超えたあたりから、ココアバターは溶け始めます。さらに30℃を超えると、一気に結晶の割合が減少します。この落差が、チョコレート独特のテクスチャーの秘密にほかなりません。

チョコレートは、食べる前はしっかりとした固体なので、手でパキンと割れる「スナップ性」があります。しかし口の中は温度が高いため、食べ始めるとトロリと溶け始めます。グラフを見ると、人間の体温（35～36℃）ぐらいになると、ほとんど結晶がなくなるのがわかります。

もし、ココアバターが牛乳でつくったバターと同じようなものだったら、私たちはチョコレートを手を持つことができないでしょう。形がすぐに崩れてしまいますし、手にもベタベタとくっつきます。

油脂にはさまざまな種類がありますが、ココアバターの場合、わずか三種類の油脂が全体の八割を占めています。その名称は、POP、POS、SOS といいます。このアルファベットは、いずれも脂肪酸の頭文字です。「P」はパルミチン酸、「O」はオレイン酸、「S」はステアリン酸です。油脂はアルコールの一種であるグリセリン（1,2,3-プロパントリオール）一分子につき三分子の脂肪酸がエステル結合して形成されており、この脂肪酸が、油脂を構成する基本単位だと思ってもらえばいいでしょう。グリセリンは、脂肪酸と結合できる手を三本持っているのです、最大で三つの脂肪酸をくっつけることができるのです。

POP、POS、SOS の三つはいずれも融点が高いという特徴を持っています。それぞれ一番高い融点は、POP と POS が 36°C 前後、SOS が 42°C 前後になります。この三つの性質が強く効くので、ココアバターそのものの融点も高くなり、28°C あたりまでは溶けることなく固体の状態を保ち、およそ 30°C を超えると一気に溶けるのです。

しかし、ココアバターを使ってさえいれば、必ずこのようなテクスチャーが得られるとはかぎりません。そこがチョコレートづくりの難しいところです。チョコレートにとって理想的な「溶け具合」は、ココアバターがある特定の状態になったときにしか得ることができないのです。

実は、ココアバターには「I型」から「VI型」まで六タイプの結晶があります。これを「結晶多形」というのですが、その六つのうち五つは「美味しいチョコレート」にはなりません。六つの結晶多形のいちばん大きな違いは、融点です。基本的には、型の数字が小さいほど融点は低くなります。また、融点の低い結晶ほど密度が低く、不安定になります。そのため、I型、II型、III型は 25°C よりも低い温度で溶けてしまい、IV型も 28°C で溶けてしまいます。ならば、いちばん融点が高くて安定しているVI型がベストかといえば、そんなこともありません。VI型の融点は 36°C と高いので、こちらは「溶けなさすぎ」です。口に入れてなかなか溶けず、理想的な「トロリ感」が得られません。ボソボソとしたテクスチャーになってしまい、美味しくないのです。チョコレート特有の美味しい食感をもたらすのは、V型結晶のココアバターだけです。これは融点が 33°C 程度なので、口の中でうまくとろけてくれます。したがって、チョコレートづくりは「いかにココアバターをV型結晶にするか」がきわめて重要なテーマなのです。

表 ココアバターの結晶多形と融点の関係。

| 多形 | I | II | III | IV | V | VI |
|---------|----|----|-----|----|----|----|
| 融点 (°C) | 17 | 23 | 25 | 28 | 33 | 36 |

温度一定下で何の操作も施さずに静置したままでも、時間経過とともに結晶はI型からVI型に向かって変化するので、III型がII型になったり、VI型がV型になったりすることはありません。だから、I型からIV型までは不安定で、VI型がもっとも安定した状態になるわけです。そのVI型の一手手前のV型は、「準安定」という状態です。だからこそ口の中でスッと溶ける食感が出るのですが、完全に安定しているわけではないので、やがてVI型に変化してしまいます。したがって、美味しいチョコレートをつくるには、いかにしてココアバターのV型多形だけを結晶化させるかが鍵となります。

まず、チョコレートを50°C程度まで温めて溶かします。それを25~26°Cまで冷まします。このときココアバターの中でつくられるのは、おもにIV型の結晶（融点は約28°C）です。次に、チョコレートを再加熱して30~31°Cまで温度を上げます。こうすると、IV型の結晶が融けて、その融液からV型が結晶化するのです。物質には、核になる「種結晶」ができると周囲の結晶もそれに「右にならえ」で同じように成長していく性質があります。30~31°Cの温度を数分間保ち、V型の「種結晶」がある程度までつくられたら、温度を下げて固めてゆきます。10°C程度まで温度を下げたら、15°C程度の保存温度に設定して、全体を熟成させます。この段階で、まだ固まりきっていなかったココアバターが結晶化するのです。

出典：上野 聡 著「チョコレートはなぜ美味しいのか」集英社新書（2016年）序章~第二章より抜粋。一部改変。

- 問1. チョコレートは油脂の分子結晶で構成される。分子結晶について、次の設問に答えよ。
- (i) 分子結晶の例をチョコレート（ココアバター）の他に二つ挙げなさい。
 - (ii) イオン結晶と比較して、分子結晶は軟らかくもろい傾向がある。この理由を両者の化学的な特徴に基づいて説明せよ。
- 問2. ココアバターの結晶はVI型が最安定構造であるのに、市販されているチョコレートはV型が主となっている。準安定構造のV型を得るには、「テンパリング」と呼ばれる温度操作と攪拌操作を組み合わせた結晶化手法が広くとられている。このうち、チョコレートを作る際の温度操作について、次の設問に答えよ。
- (i) 融解したココアバターを急冷した場合と、ゆっくりと冷却（徐冷）した場合は、それぞれどのような結晶の形がどのように得られると考えられるか。理由とともに記述せよ。
 - (ii) 急冷と徐冷それぞれの方法で得られるチョコレートは、どのような特徴を持っていると考えられるか、見た目や食感などを予想して論述せよ。
- 問3. ココアバターの主成分はPOP、POS、SOSであり、オレイン酸 ($C_{18}H_{34}O_2$) がエステル結合したグリセリンに、パルミチン酸 ($C_{16}H_{32}O_2$) 二分子がエステル結合したものがPOP、ステアリン酸 ($C_{18}H_{36}O_2$) 二分子だとSOS、パルミチン酸とステアリン酸だとPOSである。これら三種の油脂について、以下の設問に答えよ。
- (i) POP、POS、SOSの分子構造と融点の関係について考え、これら三種の油脂の融点の違いがもたらされる理由を論述せよ。
 - (ii) ココアバターの主成分のうちPOPの含有量が多くなると、チョコレートの口どけにどのような影響が出ると考えられるか、理由とともに記述せよ。

2

甘味物質に関する以下の文章を読み、問1～5について論述せよ。

人間の五感は味覚、嗅覚、視覚、聴覚、触覚で、それらのうち味覚と嗅覚、そして触覚の一部は化学物質を感知する感覚である。味覚は甘味、塩味、酸味、苦味、うま味が基本的な味と考えられている。甘味は糖質に代表される味で、エネルギーになる物質があることを私達に感知させる。甘味の強さを比較する方法として、スクロースを標準物質とした官能試験（人の感覚で試験する方法）が広く行われている。この場合、任意の濃度のスクロース溶液と同等の甘味の強さを示す試験物質の濃度を比較し、「甘味度」（甘味の強さを示す数値）として評価する。しかし、各甘味物質の甘味度と濃度は必ずしも直線関係にあるとは限らない。表1に、ある試験条件下における代表的な甘味物質の甘味度を示す。

表1 甘味物質と甘味度

| 甘味物質 | 甘味度 |
|------------|-----|
| スクロース（ショ糖） | 1 |
| D-グルコース | 0.7 |
| D-フルクトース | 1.5 |
| D-ガラクトース | 0.3 |
| マルトース（麦芽糖） | 0.4 |

- 問1. 標準物質とするスクロースの濃度を変えて試験を行うと、試験物質の甘味度は変わるか、変わらないか。そのように考えた理由も記述せよ。
- 問2. D-グルコースの結晶は α 型である。D-グルコースは水に溶かした直後が最も甘味度が高く、徐々に甘味度が下がり、一定になる。この理由として考えられることを記述せよ。
- 問3. 表1の5種類の糖の中で、スクロースが標準物質として最も適していると考えられる理由を記述せよ。
- 問4. D-グルコースが重合した高分子であるデンプンは、そのままでは甘味を示さないが、酵素アミラーゼを作用させると甘味を呈するようになる。アミラーゼによる反応を行うために、反応溶液のpHを5.0に保持したい。そのためにはどの試薬を用いるのが適しているか。〔 〕の中の試薬群より選び（複数可）、選んだ理由を記述せよ。
- 〔 氷酢酸 塩化ナトリウム 硫酸銅 塩化銀 蒸留水
硝酸銀 ヨウ素 酢酸ナトリウム 無水酢酸 〕
- 問5. アミラーゼによる酵素反応を定量的に調べるにはどの試薬を用いるのが最も良いと考えるか。問4の〔 〕の中の試薬群より1つを選び、選んだ理由を記述せよ。