報 文

[Nippon Nōgeikagaku Kaishi Vol.65, No.9, pp.1331~1336, 1991]

ストリングチーズカードの動的粘弾性

木村利昭, 谷本守正, 福島正義, 種谷真一

(雪印乳業株式会社技術研究所)

平成3年2月28日受理

Dynamic Viscoelastic Property of String Cheese Curd

Toshiaki KIMURA, Morimasa TANIMOTO, Masayoshi FUKUSHIMA and Shin'ichi TANEYA

Technical Research Institute, Snow Brand Milk Products Co., 1-1-2 Minamidai,

Kawagoe, Saitama 350

Storage modulus E' and loss modulus E'' of "string cheese" (stretched Mozzarella cheese) curd were determined at various pH 4.9-6.0. Temperature range for the determination ranged from 5°C to 36°C, while the frequency tested was from 1 to 100 Hz. Master curves were obtained from a frequency dependence of E' and E'' . Arrhenius plots of shift factor could be fitted to linear curves, so that the apparent activation energies were calculated from Arrhenius plots. E' and E'' of the cheese curd at pH 5.5 and 5.2 were higher than at other pHs. These pH values were matched to the optimum pH value to produce the string cheese. The interactions among paracasein particles increased at these pH values and brought fibrous texture.

(Received February 28, 1991)

緒 言

ストリングチーズはモザレラチーズカードを加熱・延伸して得られるナチュラルチーズで、手で裂いた断面に糸状物が多数現われることが特徴である。その製造方法は pH が 5.2~5.4 のモザレラチーズカードを加熱・混練し、熱可塑性のカードを作りこれを延伸して行う。

著者らはストリングチーズの構造を観察し、延伸により蛋白質マトリックスは層状に伸長し、その間に局在する脂肪と水が配列していることを示した⁽¹⁾。また、蛋白質マトリックスの微細構造は、pH 5.2~5.4 でカゼインサブミセルと同様の大きさの粒子が繋がり網目構造を形成していることも観察した⁽²⁾。同時に、延伸が可能になる条件は、カゼインに結合する Ca, P のモル比が約 1 になることであり、pH は操作因子であることがわかった。これらのことから、ストリングチーズ用カード製造過程で、pH が低下するとカゼインに結合する Ca, P が徐々に解離し、カゼイン微粒子間の疎水性相互作用が増

加したカードを練ることにより、網目構造が形成されると推定した⁽²⁾。

ストリングチーズのレオロジー的性質について、菊池ら⁽³⁾はストリングチーズの繊維と平行および垂直の方向から歪みを与える圧縮降伏試験を行い、両方向の測定値の平均値とそれらの比から保存中の組織の変化について考察している。Masai ら⁽⁴⁾はモザレラチーズなどの応力緩和試験から、応力緩和のメカニズムは、蛋白質ネットワークの弱い結合の破壊と再形成に基づくとのモデルを提出した。また、井筒ら⁽⁵⁾は繊維状チーズを機械的に製造する目的で、カードのレオロジー的性質を検討した。その結果、応力緩和により得られた弾性率、粘性率、緩和時間は 25°C 以下でいずれも、pH 5.9 よりも延伸の至適条件である pH 5.4 のカードが大きな値であることを示した。

このような構造観察および静的なレオロジー測定の結果から、ストリングチーズが得られるカードの蛋白質マトリックスは、その前後の pH と比較して異なる状態で

あると考えられる。ここでは、広い周波数域での情報が得られる動的粘弾性を測定し、網目構造の検証と蛋白質マトリックスにおよぼす pH の影響について考察した結果を報告する。

実験方法

1. 試料調製 ストリングチーズカードの調製は、前報⁽¹⁾と同様に行った。得られたカードをマット状に固め、pH の低下を待ち、pH が 6.0, 5.5, 5.2 および 4.9 になった時点で試料を採取した。このカードをカード重量の 3 倍の脱イオン水に分散し、ミキサーでカードを 5 分間粉碎後、高速冷却遠心機 20-PR-52 (日立製作所製) でローター PR-10-2 を用い平均 $10,957 \times g$ で 30 分間遠心分離した。沈殿したカード塊をポリエチレンバウチに密封し、 -20°C で凍結後、そのまま保存した。 -20°C で凍結・保存したのは、冷蔵や室温保存中にキモシンにより進行する蛋白加水分解反応を抑え測定日が異なっても、同じ条件の試料を測定するためである。

調製した各 pH のカードの成分分析値を Table I に示した。

2. 動的粘弾性測定 -20°C で保存してある各ストリングチーズカードを、 5°C 恒温室に放置し解凍後、チーズカード塊から 5 mm 角の立方体に切り出した。測定中チーズ表面からの水分の蒸発を防ぐため、表面に薄く流動パラフィンを塗り、測定試料とした。測定は縦型自動粘弾性測定装置 VEM-800 D (横浜システム製) を用いた。

直径 15 mm の円盤で上下からはさみ、下の円盤から一定振幅、周波数の振動を与え、上の円盤で応力を検出した。振動の振幅は、線形性を考慮し試料の高さの 2% すなわち $100 \mu\text{m}$ とした。試料室の雰囲気温度が設定値に達した 10 分後に、周波数 1, 3, 5, 7, 10, 30, 50, 70, 100 Hz の順に、動的粘弾性を測定し、その後、ふたたび次の温度で測定することを繰返し行った。測定温度

は、 40°C 以上になるとチーズの脂肪が融解し、チーズ表面に脂肪滲出^(5,6)がみられたので $5\sim 36^\circ\text{C}$ で行った。

実験結果

Fig. 1 に pH の異なるカードの 1~100 Hz での貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' の温度分散を示した。温度が上昇するに従って E' 、 E'' の値は低下しているが、 E' のほうがその傾向が強い。とくに pH 5.2, 5.5 の試料では $15\sim 25^\circ\text{C}$ 付近の低下が大きく、pH 4.9, 6.0 は比較的なだらかな低下である。また、 E' の絶対値はどの温度域でも pH 5.2, 5.5, 6.0 が高く pH 4.9 は低い値であった。

Fig. 2 に pH 4.9~6.0 のカードの E' 、 E'' の周波数分散を示した。 E' では 15°C (図中□印) を境に低温側、高温側ともに周波数依存が大きくなる傾向があった。pH 5.2 のカードは周波数の影響も、また温度の影響も大きかった。

Fig. 3 は基準温度を 15°C にとり、周波数分散のデータを重ね合わせて作成した pH 5.2 のカードのマスターカーブである。また、Fig. 4 は同様にして作成した各試料のマスターカーブを比較したものである。pH 5.2 のカードの E' の値はどの周波数においても他の pH より高い値であった。また、 E'' でも E' とほぼ同様の傾向であった。

また Fig. 5 に pH 5.2 のマスターカーブを作成したときの周波数軸の移動量すなわちシフトファクター a_T と絶対温度の逆数 $1/T$ の関係をプロットした結果を示した。

a_T と $1/T$ は 1 次の相関があり、シフトファクターは Arrhenius の式 $a_T \propto \exp(-H/RT)$ で示すことができた。図中の直線は直線回帰によって求めた直線である。各試料の pH の違いによる直線の回帰式および a_T と $1/T$ の相関係数を以下に示す。

pH	回帰式	相関係数
4.9	$Y = -6.89X + 22.62$	-0.944
5.2	$Y = -11.31X + 39.61$	-0.949
5.5	$Y = -13.65X + 47.79$	-0.906
6.0	$Y = -11.33X + 39.50$	-0.920

ここで $Y = \log a_T$, $X = 1/T$ である。

考 察

チーズカードの構造は連続的な蛋白質マトリックス中に水と脂肪が分散したものである。動的粘弾性測定では

Table I. Chemical Composition of Various pH String Cheese Curd

Sample	Solid (%)	Fat (%)	Protein (%)	Casein (%)	Ca (mg/100g)	P (mg/100g)
pH 6.0 Curd	49.2	24.2	26.9	24.6	720	460
pH 5.5 Curd	43.7	27.4	27.5	25.4	630	450
pH 5.2 Curd	42.2	28.9	27.4	25.4	550	420
pH 4.9 Curd	43.7	16.1	25.5	23.4	490	420

Fig.1. Temperature Dependence of Storage Modulus E' and Loss Modulus E'' for the String Cheese Curd. a, pH 4.9; b, pH 5.2; c, pH 5.5; d, pH 6.0.

脂肪・水とそれを取りまく蛋白質マトリックスの協同的挙動⁽⁷⁾が E' , E'' に反映されると考えられる。力学挙動を考察するには、幅広い周波数域でのデータが必要である。本実験においては周波数 1 から 100 Hz の領域で、温度は 5 から 36°C で測定した。

E' , E'' のマスターカーブのシフトファクターと $1/T$ の関係は、直線関係があり (Fig.5) その相関係数も高い値であった。このことから本実験データは温度-時間換算則が成立することが認められた。

Fig.5 に例示した直線の勾配から Arrhenius の式に

Fig. 2. Frequency Dependence of E' and E'' for the String Cheese Curd.
a, pH 4.9; b, pH 5.2; c, pH 5.5; d, pH 6.0.

よって4種のカードの見かけの活性化エネルギーを算出すると、pH 4.9, 5.2, 5.5 および 6.0 で、おのおの 124.3, 216.4, 261.2 および 216.8 kJ/mol の値が得られた。これらの値は福島⁽⁶⁾のプロセステーズの合成クリープコンプライアンス曲線から算出した見かけの活性

化エネルギー値とはほぼ同程度であった。

各試料の E' の代表値として 10 Hz, 15°C の値と見かけの活性化エネルギーの pH 依存性をまとめたのが Fig. 6 である。両物性値をみると、pH 4.9 が常に低い値で、他の3点間では大きな差はないが、 E' は pH 5.2

Fig. 3. Master Curves of E' and E'' at 15°C for String Cheese Curd of pH 5.2. Fig. 4. Master Curves of E' and E'' at 15°C.

---, pH 4.9; —, pH 5.2; - · -, pH 5.5; ·····, pH 6.0.

Fig. 5. Shift Factors Plotted against $1/T$ (Absolute Temperature) for String Cheese Curd of pH 5.2. $\square$, E' ; $\triangle$, E'' . Fig. 6. The Effect of pH on E' at 10 Hz, 15°C (a) and Apparent Activation Energy (b) of String Cheese Curd.

で最大値をとり、活性化エネルギーは pH 5.5 で最大であった。これらのことから、pH 5.2 と 5.5 のカードの骨格構造を成す蛋白質マトリックスは、他の pH より強く束縛された状態にあると考える。

カードの蛋白質マトリックスの骨格構造は、パラカゼインの凝集物が主体である。蛋白質マトリックスの構造およびそれを構成するカゼイン粒子の大きさは、著者ら⁽²⁾が電子顕微鏡観察した結果から、蛋白質マトリックスはカゼイン粒子がひも状につながって網目構造を形成し、カゼイン粒子はサブミセルと同様の約 10 nm の大きさであった。また、網目構造は pH 5.2 と 5.4 で他の pH より高密度であった。

カゼイン粒子の荷電状態は、カゼインの存在する系の pH により変化する。pH 5.4 ではカゼイン粒子の電位が最小値になり^(8,9)、pH 5.28 は β カゼインの等電点⁽¹⁰⁾であるから、pH 5.2~5.4 のカゼイン粒子間の静電的反発力は著しく減少する。

pH による荷電状態の変化をパラカゼイン粒子に当てはめると、pH 5.2~5.4 でパラカゼイン粒子の表面電荷がほぼゼロになると、パラカゼインは本来の疎水性⁽¹¹⁾がより強くなる。その結果、パラカゼイン粒子間の疎水性相互作用が増加し、蛋白質マトリックスを構成する粒子間の引き合う力が増加し、蛋白質マトリックスはより束縛された状態になり、弾性率、みかけの活性化エネルギーが増加すると考える。

このような束縛の強いカードを延伸することにより、繊維状組織を発現するチーズが得られると考える。

要 約

pH 4.9~6.0 のストリングチーズ(延伸したモザレラチーズ)カードの貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' を測定した。測定温度の範囲は 5~36°C、周波数は 1~100 Hz

である。 E' と E'' の周波数依存性からマスターカーブを得た。シフトファクターの Arrhenius プロットは、直線性を示した。このプロットから活性化エネルギーを算出した。pH 5.5 と 5.2 のチーズカードの E' と E'' は他の pH より高い値であった。これらの pH 範囲はストリングチーズ製造の最適 pH 条件と一致した。パラカゼイン粒子間の相互作用は、これらの pH 範囲で増加し、繊維状組織をもたらすものとする。

本研究の推進を指導、激励され、発表を許可された雪印乳業株式会社専務取締役研究本部長、十河幸夫博士に感謝申し上げます。

- (1) 木村利昭, 相良康重, 加固正敏, 種谷新一: 農化, **64**, 177 (1990).
- (2) T. Kimura, Y. Sagara, M. Kako, M. Fukushima and S. Taneya: *Milchwissenschaft*, 投稿中.
- (3) 菊池栄一, 堀 友繁, 十河幸夫, 小林秀行, 日下部功, 村上和雄: 日本食品工業学会誌, **35**, 33 (1988).
- (4) P. Masai and F. Addeo: *J. Food Eng.*, **5**, 217 (1986).
- (5) 井筒 雅, 東 雅幸, 木村利昭, 福島正義: 日本化学会誌, **6**, 621 (1990).
- (6) 福島正義, 種谷真一, 曾根敏磨: 材料, **13**, 47, 331 (1964).
- (7) 岡野光治: 高分子辞典, 高分子学会編, 朝倉書店, 1971, p. 173.
- (8) I. Heertje, J. Visser and P. Smits: *Food Microstruct.*, **4**, 267 (1985).
- (9) D. G. Schmidt and J. K. Poll: *Neth Milk Dairy J.*, **40**, 269 (1986).
- (10) P. Trieu-Cout and J. Gripon: *J. Dairy Res.*, **48**, 303 (1981).
- (11) 上野川修一, 山内邦男: 化学の領域, **35**, 550 (1981).