プロセスチーズの機能性と物性に及ぼす溶融塩と 加熱条件の影響

巽 清・西谷紹明・井門和夫・埴 尚之・玉置公恵

Effects of Emulsifying Salts and Heating Conditions on Functional Properties and Texture-profile of Processed Cheese

Kiyoshi TATSUMI, Tsuguaki NISHIYA, Kazuo IDO,
Naoyuki HANAWA and Kimie TAMAKI

*Technical Research Institute of Snow Brand Milk Products Co., Ltd.
1-1-2, Minamidai, Kawagoe, Saitama 350*

Effects of emulsifying salts and holding conditions after cooking on the functional properties of processed cheese were investigated. Emulsifying salts such as sodium citrate, disodium phosphate, sodium pyrophosphate and sodium polyphosphate were added to the three types of natural cheeses: Emmental, Gouda and Cheddar. The functional properties of the resulting products such as meltability and stringiness were determined and compared with those of the cheeses cooked without these emulsifying salts. The functional properties of each cheese changed with holding temperature and time after cooking. It was indicated that in the absence of the emulsifying salt, these functional changes were associated with the amount of non-ionic calcium in cheese rather than cheese age, while they were strongly related to the type of emulsifying salt when the emulsifying salt was added approximately 2% to cheese.

(Received Mar. 13, 1989)

チーズの加熱溶融性、糸引き性などの機能性に及ぼす要因としては、使用する原料チーズの種類、溶融塩¹⁾ pH、積算熱量、攪拌シェア、脂肪球の大きさ²⁾ など多くの条件が考えられる。また、硬さ³⁾、凝集性⁴⁾ などチーズのテクスチャーや遊離チロシン⁵⁾ と、加熱溶融性との間に相関関係があるとの報告もある。しかしながらこれらの要因は相互に関連しており、系統的にこれらの要因がチーズの機能性にどのような影響を与えるのかを、カゼインの構造の観点から説明した例はない。溶融塩の種類がチーズのテクスチャー、加熱溶融性に及ぼす影響については、GUPTA¹⁾ らが数多くの溶融塩について実験を行っている。著者らは、前報²⁾⁶⁾ で報告した溶融塩無添加チーズ製造技術を用い、溶融塩無添加チーズを対照として、溶融塩の影響をより明確に示した。あわせてチーズの種類、乳化後の保温条件が、チーズの機能性、

テクスチャーにどのように影響するかを検討し幾つかの新しい知見を得たのでここに報告する。

実 験 方 法

1. 供試原料ナチュラルチーズ及び溶融塩

原料ナチュラルチーズは、オーストラリア産エメンタルチーズ、国産ゴーダチーズ、ニュージーランド産CHEDDARチーズの3種を用いた。これらのチーズは全て同じロットを用い、常法により一般分析を行った。またチーズ熟度は、前報⁶⁾ と同様にして測定した。溶融塩はクエン酸ナトリウム ($\text{COONa}-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{COONa}\cdot\text{CH}_2\text{COONa}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、リン酸二ナトリウム ($\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、ピロリン酸ナトリウム ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、ポリリン酸ナトリウム (Joha C) の4種を用いた。

2. 乳化方法

原料チーズ 1.5 kg に対し、各々の溶融塩を無水物換算で 2%，水を 5% 加え、米国ステンレススチール社製 ツインスクリー型乳化機を用い乳化した。加熱はジャケットにて 15 分間で 80℃ になるようにし、スクリー回転数は 100 r.p.m. とした。溶融塩無添加チーズについては溶融塩を用いない他は、同様に行った。また溶融塩無添加チーズを含めた全てのチーズは乳酸または重曹を用いて最終 pH が、 5.75 ± 0.2 となるように調整した。以上 3 種類のチーズについて、溶融塩を用いないものと 4 種の溶融塩を各々用いたものの組合わせで、3×5 種類のチーズを乳化した。

3. 保温処理

乳化したチーズを約 100 g ずつ耐熱性フィルムに充填し湯浴中、60, 70, 80℃ で、それぞれ、2, 4, 6 時間保温した。なお乳化後すぐに室温で放冷したものを対照とした。

4. 機能性測定法

(1) 加熱溶融性

サンプルは、ピアノ線カッターを用い一辺 15 mm の立方体に切りだし、240℃ のオーブントースターで 2.5 分間加熱した。円形に溶けたチーズの直径 (mm) を加熱溶融性の値とした。35 mm が良好な加熱溶融性を示す基準である。また 15 mm は、まったく加熱溶融性がないことを示す。

(2) 糸ひき性

ピザソースをぬった食パンに供試チーズをのせ、オーブントースターで加熱溶融後、手で引き伸ばした時の糸のひき具合から、以下のように評価した。

- A: ナチュラルチーズと同等の細かく何本もの糸をひき良く伸びる。
- B: 良好な糸ひき性を示すがナチュラルチーズと比較するとやや劣る。
- C: 糸ひき性は多少認められるが不充分。

X: 通常のプロセスチーズと同様に糸ひき性がまったくない。

5. 物性測定

サンプルは直径 10 mm、高さ 10 mm の円柱にし、レオナー (山電社製、RHEONER RE-3350) によりテクスチャー試験を行った。圧縮率は 60% とし、かたさ、弾力性を HARVEY ら⁴⁾の方法により測定した。彼らは破断応力として表わされる脆さを重要でないとしているが、チーズの物性を比較するのに脆さは非常に重要なパラメーターであるところから、著者らは一回目の圧縮時に得られるパターンの直線部分が曲線に変わる点からプランジャーが最下点に達した点までの距離 (F) を測定し脆さの値とした (Fig. 1)。

Fig. 1 Typical force-distance profile

Condition: Each cheese sample was cut to a cylinder of approx. 10×10 mm. Samples were compressed to 60% of their initial height at 20℃ with a crosshead speed of 30 mm/s.

Measurement of texture: H, Hardness; S, Springiness; F, Fracturability

Table 1 Composition and ripeness of natural cheeses used

Class of cheese (pH)	Moisture	Fat	Protein	TN ^a	STN ^b	NPN ^c (%)
Emmental (5.62)	39.65	28.88	27.58	4.33	1.16	0.79
Gouda (5.40)	40.28	27.92	25.82	4.13	0.82	0.53
Cheddar (5.16)	34.12	34.80	24.45	3.93	1.33	0.74

^aTotal nitrogen content

^bSoluble total nitrogen content

^cNon-protein nitrogen content

6. カルシウムの定量法

総カルシウムは、原子吸光法により測定した。イオン性カルシウムは、チーズ1gを100mlの脱イオン水中に摩砕・懸濁し、カルシウム選択性電極により電位差を測定し、あらかじめ塩化カルシウムを用い作成しておいた検量線から計算した。

結 果

1. 原料チーズの分析

Table 1 に原料チーズの一般分析及び熟度分析の結果を示す。Fig. 2 に総カルシウム及びイオン性カルシウムの分析結果を示す。

2. 加熱溶解性の変化

Fig. 3 に加熱溶解性の変化を示す。溶融塩のちがいが加熱溶解性に大きく影響したことがわかる。溶融塩無添加チーズ及びクエン酸ナトリウムで乳化したものは、比較的保温の影響を受けず加熱溶解性が良かった。ピロリン酸ナトリウムを用いたものは保温以前から加熱溶解性が悪く保温により変化しなかった。これに対し、リン酸二ナトリウムやポリリン酸ナトリウムを用いたものは、保温前は比較的加熱溶解性が良いが、保温の程度に応じて急激に加熱溶解性が低下した。この傾向はリン酸二ナ

Fig. 2 Calcium content of each natural cheese used

トリウムを用いたものでとくに激しく、製造法の異なる3種類の原料チーズの間に共通してみられた。分散分析の結果も溶融塩種類、保温温度、保温時間、溶融塩種類と保温温度の交互作用、溶融塩種類と保温時間の交互作用が、それぞれ1%で有意となった。

3. 糸引き性の変化

Table 2 に糸引き性の結果を示す。一般にプロセスチーズは糸引き性がないが、著者らの実験でも溶融塩を用いたものは、ほとんど糸引き性がみられなかった。し

Fig. 3 Effects of holding time and temperature on meltability

Type of emulsifying salts: A, without emulsifying salts; B, 2% trisodium citrate; C, 2% disodium phosphate; D, 2% sodium pyrophosphate; E, 2% sodium polyphosphate

Holding temperature: ○, 60°C; △, 70°C; □, 80°C

かし、溶融塩無添加チーズについては全て 70°C、4 時間まで糸引き性を有していた。溶融塩を用いたもののなかでは、エメンタルをクエン酸ナトリウムで乳化したものが唯一糸引き性を有していた。

4. テクスチャーの変化

Fig. 4 に製造後、保温していないものと、80°C で 6

時間保温したもののテクスチャー試験の結果を示す。

溶融塩無添加チーズでは保温後かたくなる傾向はあったがテクスチャープロフィールのパターンそのものは変化しなかった。クエン酸ナトリウムを用いたものは、溶融塩無添加チーズと良く似たパターンを示し、保温により変化しなかった。ピロリン酸ナトリウムを用いたもの

Table 2 Effect of heating on stringiness

Class of cheese	Holding time (h)	without emulsifying salt			with 2% trisodium citrate		
		60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C
Emmental	0 (control)	A ^a	—	—	C	—	—
	2	A	A	×	C	C	C
	4	A	B	×	C	C	C
	6	A	B	×	×	—	—
Gouda	0 (control)	A	—	—	×	—	—
	2	A	A	×	×	×	×
	4	A	C	×	×	×	×
	6	A	×	×	×	×	×
Cheddar	0 (control)	A	—	—	×	—	—
	2	A	A	×	×	×	×
	4	A	C	×	×	×	×
	6	A	×	×	×	×	×

^aStringiness: A, very stringy; B, stringy; C, slightly stringy; ×, poor.

Fig. 4 Effects of holding conditions on texture profile

Holding conditions: —, cooled down at room temperature just after cooking; ----, held at 80°C for 6 h after cooking

The samples determined meltability in Fig. 3 were used.

では1回目の圧縮において、最下点に達するまえにサンプルの破断を示す“かた”がみられ、保温にかかわらずこのパターンは変わらなかった。このピロリン酸ナトリウムによる“かた”は、GUPTA ら¹⁾も観測している。一方、リン酸二ナトリウムとポリリン酸ナトリウムを用いたものは、保温することにより“かた”があらわれ、保温の程度に応じてより“かた”から最下点までの距離(F)が長くなった。つまりチーズの脆さが増し、壊れやすくなったことを示す。Fig. 5 に脆さの変化を示すように、特にリン酸二ナトリウムを用いると、保温により急激に脆さが増加した。このように脆さの変化と加熱溶解性の変化は非常に良く似た挙動を示し、高い相関関係($r = -0.84$, $n = 150$)がみられた。分散分析の結果も加熱溶解性の場合と同じで、溶解塩種類、保温温度、保温時間、溶解塩種類と保温温度の交互作用、溶解塩種類と保温時間の交互作用が、それぞれ1%で有意になった。

つぎに Fig. 6 に弾力性の変化を示す。溶解塩無添加チーズ及びクエン酸ナトリウムを用いたものは弾力性に富み、ピロリン酸ナトリウムを用いたものは全て弾力性が低かった。エメンタールを除いてリン酸二ナトリウム、ポリリン酸ナトリウムを用いたものは保温により弾力性が低下した。溶解塩無添加チーズではエメンタールが最も弾力性が強く、次いでゴーダ、そしてチェダーの順になった。

考 察

ナチュラルチーズはごく簡単に表現すれば、牛乳にレンネットを作用させることにより、カゼインをカード化させ、さらに乳酸菌の存在により発酵させたものである。この過程で牛乳中のカゼインミセルは、その安定性を失って凝集し、最後には互いに融合して全体として均一な組織になっていくことが報告されている⁷⁾。牛乳中のカゼインミセルはカルシウムを介した様々な結合により維持されている^{8)~10)}と考えられているが、これらの構造がチーズとなってから、どの程度残っているかについては明らかでない。著者らは、これらの構造がナチュラルチーズにはかなり残っており、チーズの機能性に大きな影響を与えるのではないかと考え、本実験を行った。ところで、チーズ中に含まれる全てのカルシウムがカゼインと結合しているわけではない。総カルシウムは、カゼインに結合したカルシウム、コロイド状リン酸カルシウム、遊離のカルシウムイオンなどに大別されるが、これらを変化させずに分別定量することは非常に難しい。そこで著者らは総カルシウムから、測定可能なカルシウムイオンを差し引いた非イオン性カルシウムを、カゼインの構造に関与するカルシウムの多い画分として考え重要視している。非イオン性カルシウムには、構造維持に関与しないコロイド状リン酸カルシウムも含まれるが、少なくとも総カルシウムよりはカゼインの構造に関与した

Fig. 5 Effects of holding time and temperature on fracturability
The samples determined meltability in Fig. 3 were used.

Fig. 6 Effects of holding time and temperature on springiness

The samples determined meltability in Fig. 3 were used.

カルシウムの割合が高く、チーズの物性を考える場合、より適確な情報を与えてくれるものと思われる。但し、溶融塩を用いたチーズでは溶融塩がカゼインから捕捉したカルシウムも非イオン性カルシウムにはいってくるので、この方法で結合性カルシウムを議論することは適切でない。Table 1 に示したように、本実験で用いたエメンタルとチェダーはあまり熟度が異なるが、非イオン性カルシウムは約2倍の差があり、この違いが糸引き性や弾力性の違いとなって現れてくるのであろう。著者らの行った実験からは、ナチュラルチーズのカルシウムを介したカゼインの構造は熟度の違いによりさほど変化しないものと考えられる。

ナチュラルチーズの非イオン性カルシウムの量の違いは、その製造法に由来している。すなわちエメンタルは比較的高い pH で製造されるが、チェダーは低い pH で製造される。ゴーダはその中間である。pH が低くなるとカゼインに結合したカルシウムはホエー中に流出していく¹³⁾のでカゼインに結合したカルシウムの量はエメンタル、ゴーダ、チェダーの順になるはずである。

実験から求めた非イオン性カルシウムの量はこれに一致した (Fig. 2)。今回用いた原料チーズの pH は Table 1 に示す様にエメンタル 5.62、ゴーダ 5.4、チェダー 5.16 であり、それぞれの製造工程を反映している。Fig. 7 に原料ナチュラルチーズの非イオン性カ

Fig. 7 Relationship between the amount of non-ionic calcium in natural cheese and springiness

Holding conditions: ○, cooled down at room temperature just after cooking; ●, held at 80°C for 6 h after cooking

ルシウムと弾力性の関係を示す。このように非イオン性カルシウムが多いものほど弾力性の高いテクスチャーであった。このことは弾力性が、カゼインの架橋構造形成に関与しているカルシウムの多寡を示す一つの指標になりうることを示すものである。そして、溶融塩を加えることによりチーズの弾力性が下がったのは、溶融塩がこのカルシウムを捕捉したためと考えられる。著者らはこ

のカルシウムがある程度残っていないと糸ひき性が得られないと考えている。

一般にチーズに溶融塩を加え乳化すると糸ひき性がなくなり、単なる均一な乳化物となるのもこの架橋構造が破壊されるためと考える。また、溶融塩を用いた系で、最も非イオン性カルシウムの多いエメンタールをクエン酸ナトリウムで乳化したものだけが唯一糸ひき性を有していたことも、カゼインのカルシウムを介した構造がある程度残っていたためと考えられる。従って、クエン酸ナトリウムは他の溶融塩に比べて溶融塩としての作用がかなり弱いと推測される。クエン酸ナトリウムを用いたチーズはナチュラルチーズと良く似た物性で、加熱溶融性も高いレベルで安定していたが、これも、クエン酸ナトリウムの作用がリン酸塩系の溶融塩に比べて異なることを示唆するものである。

要 約

プロセスチーズの加熱溶融性、テクスチャーは使用する溶融塩により大きな影響を受け、保温による変化の程度もそれぞれ異なっていた。溶融塩無添加チーズでは非イオン性カルシウム量の違いにより、機能性及び物性が異なった。溶融塩を用いたチーズでは、使用した溶融塩の種類により機能性及び物性が異なり、クエン酸ナトリウムを用いたものは、加熱溶融性、物性が溶融塩無添加チーズと似ており、積算熱量の影響を受けにくかった。

文 献

- 1) GUPTA, S.K., KARAHADIAN, C. and LINDSAY, R.C.: *J. Dairy Sci.*, **67**, 764 (1984).
- 2) 巽 清・西谷紹明・山本晴敬・井門和夫・塙尚之・伊藤健介・玉置公恵: 雪印乳業研究所報告, 第 88 号, 73 (1989).
- 3) WEIK, R.W., COMBS, W.B. and MORRIS, H.A.: *J. Dairy Sci.*, **41**, 375 (1958).
- 4) HARVEY, C.D., MORRIS, H.A. and JENNESS, R.: *J. Dairy Sci.*, **65**, 2291 (1982).
- 5) ARNOTT, D.R., MORRIS, H.A. and COMBS, W.B.: *J. Dairy Sci.*, **40**, 957 (1957).
- 6) 巽 清・西谷紹明・山本晴敬・井門和夫・塙尚之・伊藤健介・玉置公恵: 日食工誌, **36**, 981 (1989).
- 7) BROOKER, B.E.: *Dairy Ind. Int.*, **52**, 17 (1987).
- 8) SCHMIDT, D.G. and PAYENS, T.A.J.: *Surface and Colloid Sci.*, **9**, 165 (1976).
- 9) ROSE, D.: *J. Dairy Sci.*, **51**, 1897 (1968).
- 10) THOMPSON, M.P. and FARRELL Jr., M.P.: *Neth. Milk and Dairy J.*, **27**, 220 (1973).
- 11) LAWRENCE, R.C. and GILLES, J.: *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology Vol. 2* (Elsevier Applied Science Pub. LTD.), p. 1 (1987).

(平成元年 3 月 13 日受理)