総 説

溶融塩無添加プロセスチーズの製造法

(平成9年度 日本食品科学工業学会技術賞)

巽 清*・西谷紹明**

Processed Cheese Manufacturing Methods without Emulsifying Salt

Kiyoshi TATSUMI* and Tsuguaki NISHIYA**

** Technology and Research Institute, Snow Brand Milk Products Co., Ltd.
1-1-2, Minamidai, Kawagoe-shi, 350-11

1. はじめに

プロセスチーズは、粉碎したナチュラルチーズを水および溶融塩と共に加熱乳化して製造する。溶融塩としては各種リン酸塩あるいはクエン酸塩が一般的に使用されているが、もし、これら溶融塩を添加しないでナチュラルチーズを直接通常の乳化機で加熱乳化すると、脂肪分離・離水を生じて乳化不能となることは、プロセスチーズ製造技術の面から周知の事実として広く認められている。従ってナチュラルチーズを加熱乳化する際に、溶融塩を使用することは必須の条件と考えられてきた。

近年、食品の無添加志向・天然物志向が強まる中で、溶融塩を使用せずにプロセスチーズを製造する試みが検討されてきているが、その数は少ない。もっとも、溶融塩の使用によるプロセスチーズの製造技術¹⁾²⁾が確立された1930年代以前におけるチーズの殺菌法に対する取り組みは、溶融塩無添加での殺菌および乳化に対する試みに他ならないわけで、缶詰方式によるカマンベールチーズ等軟質チーズの殺菌法³⁾⁴⁾、パパイン添加によりたん白質の分解を促進させた後に乳化させる方法⁵⁾、あるいは未熟成のグリーンチーズを弱く加熱して溶かした後に新鮮な乳を混ぜ合わせる方法⁶⁾などが初期の段階には試行されていたわけである。しかし、これらの技術は、適応できるチーズの対象が限られていたり、技術的にあまり注目されなかったことからその後の進展は途絶えて

いた。溶融塩を用いたプロセスチーズ製造技術の確立以後に行われた溶融塩無添加チーズの製造に関する報告は大別すると以下の二つに要約される。その一つは乳化の際に高速剪断力を用いる方法⁷⁾である。これは乳化時に強い剪断力を加えることにより、カゼイン分子の高次構造を破壊し、分子内部の極性基を外に露出させ、その作用により乳化を促進するものと説明されている。しかしこの方法においては、低温域である40~60℃での乳化は安定して行えるが、高温下では乳化が破壊し、脂肪分離や離水が生じることが未解決の問題として残っている。もう一つの方法は安定剤のような天然の増粘多糖類を用いて加熱時の離水を抑えて均質な乳化物を得るもの⁸⁾である。この方法では高温での加熱殺菌が可能となり、均質な乳化物を得ることが出来るが、安定剤という添加物を使用するために完全な無添加チーズとは言えない。以上の背景のもとに著者らは、チーズの乳化に関する一連の研究の中で、過去の常識を一旦排除して原点に立ち返ってチーズの乳化を改めて見直した結果、一定の条件下であれば特別な処理、添加物を用いなくてもチーズを容易に乳化できことを見出した⁹⁾¹⁰⁾。本稿ではその内容を概説すると共に、その実用レベルでの応用を図るべく、エクストルーダーによる効率的製造法について検討した結果¹¹⁾についても簡単に述べてみたい。

* 雪印乳業(株)栄養科学研究所 (〒350-11 川越市南台 1-1-2)

** 雪印乳業(株)技術研究所 (〒350-11 川越市南台 1-1-2)

2. 溶融塩無添加プロセスチーズの乳化における 基本的条件の検討

まず最初に、溶融塩を無添加で乳化した際の状態を把握するため、プロセスチーズの原料として用いられる代表的なものであるゴーダチーズとチェダーチーズについて、その熟度、pH、水分を段階的に変えて、溶融塩無添加状態で乳化処理した結果⁹⁾について述べる。

乳化機は、米国ステンレススチール社製のツインスクリー型乳化機を用いた。原料チーズに所定量の水を加えた後、ジャケットによる間接加熱を行う方式によって水分を調節し、80℃まで加熱攪拌乳化した。原料ナチュラルチーズは国産ゴーダチーズ（熟成期間、2週間）、ノルウェーゴーダチーズ（同6カ月）、ニュージーランドチェダーチーズ（同10カ月）を用いた。

表1は2週目の国産ゴーダチーズの乳化結果である。プロセスチーズの標準的な乳化条件である水分44～46%、pH 6.0付近においては、予想通り離水を起こして乳化破壊状態を示したが、水分を42～43%付近にまで下げると、意外にも均一な乳化状態が得られることがわかった。pHについては6.2まで高めると、チーズは乳化時に増粘して加熱時に遊離してくる脂肪を攪拌により乳化することが困難となって脂肪の分離が認められた。この時得られた乳化チーズの加熱溶解性および糸引き性をみると、加熱溶解性は低水分及び高pHになるほど低下する傾向が見られ、糸引き性は、乳化が可能な領域においては全て良好な値を示した。糸引き性は溶融塩を用い

表1 国産ゴーダ(2週目)の乳化状態およびチーズ機能特性に及ぼす pH および水分含量の影響

pH	水分含量 (%)					
	39.25	41	42	43	44	46
5.35	40 ^a A ^b + ^c	43 A +	44 A +	44 A +	±	—
5.50	33 A +	38 A +	40 A +	±	±	—
5.65	33 A +	37 A +	38 A +	±	±	—
5.80	31 A +	37 A +	37 A +	—	—	—
6.20	±	±	±	—	—	—

^a 加熱溶解性 (mm) : オープントースター (240℃)、150 秒間加熱後の溶融チーズの直径

^b 糸引き性の評点 : オープントースター (240℃)、150 秒間加熱後に引き延ばした状態
A, 良好; B, わずかに良好; C, 不良

^c 乳化時の乳化状態 : +, 良好; ±, 中間状態; — 水分分離あるいは油分離が生じた乳化不良状態

た通常のプロセスチーズでは認められない特性であるところから、得られたチーズはナチュラルチーズの特性を維持しているものであるといえる。表2, 3は高熟度の6カ月目ノルウェーゴーダチーズ及び10カ月目のニュージーランドチェダーチーズの結果である。チーズによりあるいはpHにより乳化可能な水分値の上限は若干変わるものの、表1と同様に乳化が可能であり、一定限度以下の水分であれば、特別に高い剪断力をかけなくても、また80℃という高温下で乳化しても安定な乳化状態が得られることが判った。表4は、同一工場で製造された熟度の異なる国産ゴーダチーズを用いて熟度と乳化の状態の関係をもう少し詳しく調べた結果である。各々のチーズの熟成程度を表すSTN/TN (pH 4.6可溶性窒素/全窒素)⁹⁾は2週目で15.2%、3カ月目で19.9%、6カ月目では23.4%であり、熟成が進む程たん白質の分解が進んでいることを示している。しかし、同一製法によるチーズにおいては、乳化可能な水分の限界値は、熟度によって若干の影響は受けるものの、決定的な影響を受け

表2 ノルウェーゴーダ (6カ月目) の乳化状態およびチーズ機能特性に及ぼす pH および水分含量の影響

pH	水分含量 (%)				
	39.34	41	42	43	44
5.70	41 A +	42 A +	42 A +	±	—
5.90	41 A +	42 A +	42 A +	±	—
5.95	40 A +	41 A +	42 A +	±	—
6.05	40 A +	41 B +	42 B +	±	—
6.20	±	±	±	±	—

乳化状態およびチーズ機能特性の評価法は表1と同じ

表3 ニュージーランドチェダー (10カ月目) の乳化状態およびチーズ機能特性に及ぼす pH および水分含量の影響

pH	水分含量(%)					
	34.08	36	38	40	42	44
5.10	42 B +	41 B +	42 B +	±	—	—
5.35	40 A +	42 B +	42 B +	±	—	—
5.60	40 A +	40 B +	42 B +	±	—	—
5.70	41 A +	41 A +	42 A +	—	—	—
5.85	40 A +	40 A +	41 A +	—	—	—
6.20	±	±	±	—	—	—

乳化状態およびチーズ機能特性の評価法は表1と同じ

表4 乳化安定性に及ぼすチーズ熟度の影響

STN/TN ^a (熟度)	水分含量 (%)						
	40	41	42	43	44	45	46
15.18 (2週間)	+	+	+	+	±	-	-
19.90 (3カ月)	+	+	+	+	+	+	-
23.40 (6カ月)	+	+	+	+	+	+	-

^a STN/TN=pH4.6 可溶性窒素/全窒素

国産ゴーダチーズを使用。乳化安定性の評価法は表1と同じ

るものではなく、基本的に乳化が可能であることが判った。

なぜこのような乳化が可能になるのか、その原理について、モザレラチーズのプラスチックカードの特性をモデルとして以下のように考察してみた。モザレラチーズの製造においては、レンネット処理により生じたチーズカード（フレッシュカード）は、乳酸の生成によって一定のpH（5.1～5.4）に低下した時点で、熱湯中（82℃）に入れて混練される。この時カードは熱湯中に分散することなく滑らかで可塑性に富む物性を示し、手で引き伸ばすことができるようになる。この状態のカードはプラスチックカードと称されており¹²⁾、KOSIKOWSKI¹³⁾によれば、この特性はパラカゼインへのカルシウムの結合量がpHの低下により減少し、一定の結合量になった時に発現するものとされている。彼はこの時のカードの水分値には言及していないが、著者らはこのプラスチックカードの水分と外部の熱湯との間には一定の平衡関係が保たれているものと考えた。従って、それ以下の水分値であればプラスチックカードは安定的にその水分を保持し得るわけである。以上の考えを模式的に示したものが図1である。カードのプラスチック化はモザレラチーズ（正確に言えば、適性なpH範囲におかれたフレッシュカード）特有のものとされているが、著者らは、ゴーダチーズやチェダーチーズのように熟成の進んだ硬質チーズ類にも程度の差はあるが普遍的に存在するものと考えた。従って溶融塩無添加でも加熱乳化が可能であるという今回の現象は、このプラスチックカードの特性がゴーダチーズやチェダーチーズにおいても発現することによるものであり、特定のpH範囲内にあれば一定量の水分を安定的に保持し得るものと考えた。なお、水分の限界値とpHとの関係についての詳細なメカニズムについては、今後の検討が必要であるが、これに関連すると考えられるCREAMERの興味ある報告がある。CREAMERは、チェ

図1 溶融塩無添加プロセスチーズの乳化の模式図

ダーチーズのテクスチャーを解析する一連の報告^{14)~16)}の中で、レンネット処理したカゼインミセルの水和とpHとの関係について述べている。彼は、pHとレンネット処理した脱脂乳の超遠心ペレットの水和量との関係を調べた結果、ペレットの水和量はpH 5.3付近で最大になることを見出し、この原因として、カゼイン中のリン酸基とカルシウムの相互作用の結果生ずるカゼインのネットチャージの変化によるものと考察している。本稿における水分の限界値との間にかかなり密接な関係が存在することを示唆する内容と考えられる。

3. 溶融塩無添加プロセスチーズの乳化に及ぼす乳化温度およびpHの影響

次いで、実用的な見地から、溶融塩無添加プロセスチーズが安定的に含む得る水分値の上限（限界水分値）を5種類のチーズについて検討した結果を図2¹⁰⁾に示す。国産ゴーダチーズの場合、pH 5.5において、80℃では42%が上限であったが、70℃では53%、60℃では59%まで水分を保持することが可能であった。またチーズの種類と65℃における限界水分値の関係をみると、個々のチーズの持つpH値が大きな影響を及ぼしていることが判る。すなわちpHの低い（5.1）チェダーチーズでは38%、中程度のpH（5.5付近）の国産ゴーダチーズ、エグモントチーズでは49～53%、比較的高いpH（5.7）のノルウェー産ゴーダチーズでは43%であり、pH 5.5付近のチーズが最も高い水分を含み得ることが明らかになった。ここに結果は示していないが、同一

図 2 チーズの種類及び乳化温度と限界水分値

乳化温度：■, 60°C；▨, 65°C；□, 70°C

A, チェダーチーズ (pH 5.1, ニュージーランド)

B, エグモントチーズ (pH 5.4, ニュージーランド)

C, リンドレスゴーダチーズ (pH 5.5, 国産)

D, リンドレスゴーダチーズ (pH 5.6, ノルウェー)

E, リンドレスゴーダチーズ (pH 5.7, ノルウェー)

“A” は 65°C 以下では溶解せず。

チーズの pH を乳化時に酸あるいはアルカリで調整した時には、その限界水分値が大きくは変化しなかったことを考えると、チーズの保持し得る水分値は単に乳化時に調整した pH によって変化するものではなく、そのチーズの製造法を反映したチーズ固有の pH に依存していると言える。ナチュラルチーズ製造時のカードの pH とそのカルシウム含量との間には密接な関係があり、pH の低いチーズ程カルシウム含量の低いことが報告されている^{17) 18)}。また、カゼインへのカルシウム結合量は pH の低下に伴って低下することもよく知られた事実である^{19) 20)}。このことから、原料チーズの pH の違いによってチーズ中のカゼインのカルシウム結合量が異なり、それに伴うカゼインの構造形態にも差が生じてそれが限界水分値に反映されたものと考えた。そしてこのような構造変化はチーズ製造中の乳酸発酵によるように緩やかな変化の結果起こるもので、乳化時に酸等の添加により急激に変化させることでは再現できないのではないかと推察した。

以上より適切な pH のチーズを選択し、乳化温度を調節することにより、高水分のしかも機能特性の優れた溶融塩無添加プロセスチーズを製造することが可能となることを確認した。

4. 2軸エクストルーダーを用いて乳化した溶融塩無添加プロセスチーズの機能特性

今までに述べたようにチーズは、水分をその限界値以下に抑え、pH を適正範囲に調整しておけば、特別な手だてを講じなくても容易に加熱乳化が可能になることが判った。この技術の実用上のポイントは、水分をできるだけ限界水分値付近にまで上げた状態で微妙に制御するところにあると言える。従って溶融塩無添加プロセスチーズの乳化には、従来の方法のように蒸気を直接チーズに注入して加熱する方式では水分の微妙な制御が困難なために、間接的な加熱による乳化方式が望ましい。間接的熱交換能の高い 2 軸エクストルーダー²¹⁾ を乳化機として使用することが有効であると考えられる。以上の観点から本技術の実用化を図るために、2 軸エクストルーダーを用いて加熱乳化する方法について検討した結果¹¹⁾ について簡単に触れてみたい。原料チーズにはニュージーランド産チェダーチーズ (水分 33.5%, pH 5.2, 熟成期間 6 ヶ月, 80°C における限界水分値は 38%) を使用した。エクストルーダーは二軸同方向回転型エクストルーダーを用い、図 3 に示したように、粉碎したチェダーチーズをモノポンプで連続的にエクストルーダーに圧送して加熱乳化を行うようにした。加熱は、バレル部分の 2 つのヒーターの温度を制御してチーズの品温が 80°C で吐出されるようにした。図 4 にはそのときのスクリー回転数とエクストルーダー内部でのチーズ滞留時間の関係を示す。この結果、回転数が 50～150 rpm までの範囲では、チーズの滞留時間は各々 75～35 秒になっており、この条件でチーズは 80°C で吐出され、十分な熱交換が行われていることが確認された。高速攪拌型ステファン乳化機を用いて加熱乳化し 80°C まで到達させる場合の所要時間が通常 180 秒程度であることと比較すると、エクストルーダーでは極めて短時間で加熱

図 3 2 軸エクストルーダーによるチーズの乳化

H₁, H₂: バレルヒーター

スクリーはボール型を使用

図4 スクリュー回転数とチーズの滞留時間

乳化が完了することがわかる。またこの回転数の範囲では、チーズは脂肪分離や離水を起こさずに流動性のある乳化物として安定して吐出されており、エクストルーダーを用いて溶融塩無添加プロセスチーズを調製することが非常に優れた方法であることが確認された。このときの水分値及びスクリュー回転数が得られたチーズの機能特性にどのような影響を及ぼすかについて検討した結果を図5～7に示す。この結果は上記原料チーズに対し水を3%、6%、7%の割合で加水して各々の水分を35.4%、37.2%、37.9%とし、またスクリュー回転数を50～150 rpmに変化させた時のものである。加熱溶融性(図5)は加水率が高いほど良好な値を示し、スクリュー回転数の増加に伴い低下した。図6、7にはテクスチャー試験²²⁾による硬さと弾力性の結果を示したが、スクリュー回転数及び水分含量によってこれら機能特性に大きな変化が認められた。このように限界水分値の範囲内で加水率を増減させ、エクストルーダーのスクリュー回転数を変えることにより、得られた溶融塩無添加プロセスチーズの加熱溶融性及び硬さ、弾力性などの機能特性が大きく影響されることがわかる。

またこの時の溶融塩無添加プロセスチーズの乳化の状態を走査型電子顕微鏡で観察した(図8)。これは、加水率7%の水準のチーズ試料の中から各々50、100、130、150 rpmの回転数で調製した4種の試料について観察した結果である。50 rpmで乳化したチーズ試料の外観は、脂肪の分離もなく均質な組織を有していたが、その微細構造をみると脂肪はチーズ組織の中で脂肪球を形成する

図5 スクリュー回転数とチーズの加熱溶融性
加水率: ●, 3%; ▲, 6%; ■, 7% 図6 スクリュー回転数とチーズの硬さ
加水率: ●, 3%; ▲, 6%; ■, 7% 図7 スクリュー回転数とチーズの弾力性
加水率: ●, 3%; ▲, 6%; ■, 7%

図 8 溶融塩無添加プロセスチーズの微細構造

スクリー回転数：A, 50 rpm ; B, 100 rpm ; C, 130 rpm ; D, 150 rpm

までには至っておらず互いに融合した形になっていることが判明した。100 rpm 以上では通常のプロセスチーズの場合²³⁾と同様に、脂肪は全て脂肪球の状態で存在するようになり、回転数が上昇するにつれて徐々に大きな脂肪球が消失して1~2 μm の大きさに集中していく傾向

が認められた。先に述べた溶融塩無添加プロセスチーズの機能特性の変化は、このような脂肪の存在状態の変化と関係があるのではないかと考えられる。特に、加熱溶融性については密接な関係があり、脂肪が脂肪球を形成せずにチーズ組織中で融合した状態で存在するか、ある

いは比較的大きな脂肪球が一定の割合以上で散在することが良好な加熱溶解性を保つために必要な条件ではないかと考えた。この推論を直接証明するデータは今のところ無いが、筆者らが別に行った実験²⁴⁾において、チーズ中のカゼインは脂肪と接触した状態で加熱されるとカゼインの不溶化が起こり、その不溶性カゼイン量とチーズの加熱溶解性との間には強い相関関係が認められる結果を得ていることから、脂肪の存在状態がチーズの機能特性に影響を与えていることは間違いないものと考えている。

5. おわりに

溶融塩無添加プロセスチーズの乳化技術は、チーズに添加物を一切使用せずに殺菌乳化する技術である。また得られたチーズの風味はナチュラルチーズに極めて近いものであり、ナチュラルチーズ特有の機能特性(糸引き性、加熱溶解性等)を具備させることも可能である。従って本技術は、無添加志向に対する強い社会的ニーズに応えることのできる新しいプロセスチーズの製造技術を提供するものである。

本研究に対して終始懇切なるご指導を賜りました東京農業大学教授鴨居郁三先生始め、東京農業大学名誉教授(現昭和女子大学教授)小崎道雄先生、元東京農業大学教授鶴田文三郎先生、さらに故小原哲二郎先生に心から御礼申し上げます。また、本研究に数々の支援を頂いた雪印乳業(株)研究本部の方々に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) HABICHT, L.: *Milchwirtschaftliche Forschungen*, **16**, 347 (1934).
- 2) BENCKISER, Joh. A. and DRAISBACH, F.: ドイツ特許 No. 545255 (1929), No. 546626 (1930), No. 557096 (1930), No. 564365 (1931).
- 3) MAYER, A.: "Processed Cheese Manufacture", Food Trade Press, London, p. 14 (1973).
- 4) STRAHLMANN, B.: *Mitt. Lebensmitteluntersuch. Hygiene*, **59** (5), 452 (1968).
- 5) BELL, E.D.: 米国特許, No. 683429 (1900).
- 6) LASSEN, J. Ch.: ドイツ特許 No. 91109 (1897).
- 7) 種谷真一・福島正義・井筒 雅・木村利昭: 特公昭 55-39299 (1980).
- 8) 木村利昭・相良康重・田中穂積・秋元毅一郎: 特開昭 62-285755 (1987).
- 9) 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).
- 10) 巽 清・西谷紹明・井門和夫・塙 尚之・玉置公恵: 日食工誌, **36**, 1000 (1989).
- 11) 巽 清・西谷紹明・井門和夫・塙 尚之・伊藤健介: 雪印乳業研究所報告, **88**, 73 (1989).
- 12) SCOTT, R.: "Cheesemaking Practice" Applied Science Publishers Ltd. London, p. 11 (1981).
- 13) KOSIKOWSKI, F.V.: "Cheese and Fermented Milk Foods" ed. by KOSIKOWSKI and Associates, Broktondale, New York, p. 394 (1977).
- 14) CREAMER, L.K.: *Milchwiss.*, **40**, 589 (1985).
- 15) CREAMER, L.K., LAWRENCE, R.C. and GILLES, J.: *N.Z.J. Dairy Sci. and Technol.*, **20**, 185 (1985).
- 16) CREAMER, L.K. and MATHESON, A.R.: *N.Z.J. Dairy Sci. and Technol.*, **15**, 37 (1980).
- 17) LAWRENCE, R.C. and GILLES, J.: "Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology" Vol. 2 Elsevier Applied Science Pub. LTD., p. 1 (1987).
- 18) RAJPUT, Y.S., BHAVADASAN, M.K. and GANGULI, N.C.: *Milchwiss.*, **38**, 211 (1983).
- 19) YAMAUCHI, K., TAKEMOTO, S. and TSUGO, T.: *Agric. Biol. Chem.*, **31**, 54 (1967).
- 20) ZITTLE, C.A., DELLA MONICA, E.S., RUDD, R.K. and CUSTER, J.H.: *Arch. Biochem. Biophys.*, **76**, 342 (1958).
- 21) 食品産業エクストルージョンクッキング技術研究会 編: エクストルージョンクッキング, (光琳), p. 333 (1987).
- 22) 巽 清・西谷紹明・井門和夫・塙 尚之・玉置公恵: 日食工誌, **36**, 986 (1989).
- 23) ZUBER, F., MEGARD, D. and CHEFTEL, J.C.: *Inst. Food Sci. Technol. J.*, **22**, 607 (1987).
- 24) 巽 清・西谷紹明・井門和夫・川西悟生: 日食工誌, **38**, 102 (1991).

(平成9年6月9日受理)