

ストリングチーズの食感とおいしさ研究

金 廷恩^{*,**}, 長尾 圭悟^{*}, 山野 昭人^{*}

1. はじめに

さきいかのような食感とチーズの味, 「さける」面白さを有するストリングチーズは熟成させないタイプのナチュラルチーズである。ナチュラルチーズは、牛乳に乳酸菌やレンネットを添加して凝固させた乳たんぱくに、食塩を添加して固めることで作られる。ストリングチーズはナチュラルチーズの中でもモッツァレラチーズを利用する。80°Cのお湯の中でモッツァレラチーズを練った後に、室温で棒状に伸ばして半分に折る作業を何回か繰り返すと繊維組織をもつストリングチーズになる^{(1),(2)}。

ストリングチーズの歴史についてはほとんど記録がない。保存性を高めるため古くからヨーロッパの家庭で作られていたということと、アメリカの海岸の居酒屋を中心に広まったという説がある程度である。商品としては日本の山梨県小淵沢町にあるチーズ研究所が開発し、今では多様な味のストリングチーズが販売されている⁽²⁾。2019年7月27日の食品産業新聞社の記事によるとチーズの国内消費量は35万トン、そのうち家庭の消費量は14万トンで、毎年チーズの消費量が増加しているようだ⁽³⁾。その中でもストリングチーズは特有の食感と面白さで、その人気が増している。一方、世界的には乳製品の消費量の増加に伴い、牛乳の生産量不足という問題が生じている。例えば、1.5 cmの直径で10 cm長さのストリングチーズ6個には、約200 gのモッツァレラチーズが必要で、これは2リットルの牛乳、すなわち1頭の牛が1日に生産する量の1/10に相当する。ついにはヨーロッパの研究所で、牛乳の生産量増大のため飼育牛の体に穴をあけ、飼料を胃に直接注入する研究が行われている様子が報道された⁽⁴⁾。代替食品の開発が至急必要な状況である。

代替食品は、食料枯渇や食物アレルギー、コストダウンなどに対処する食品などを含む。加えて、その食品の歯ごたえや舌触りなどの、食感やおいしさの再現も必要である。それ故に、本来食品が持っている栄養

素、食感、おいしさなどを数値化し、各パラメーターの物理的な要因や相関関係を調べることは代替食品開発のためにも重要なプロセスの一つである。

食品の食感とおいしさは、噛み具合や匂いに加えて、個人の味覚・嗅覚の差や年齢による嗜好の変化など主観的な要素に左右されることが多く、関連するパラメーターを特定するのは容易ではない。一方、栄養素や硬さの程度など科学的に迫ることができる客観的な要素もある。その中には、物質構成の根幹となる基本構造を理解することが含まれる。物質の基本構造を調べる方法の一つにはX線を利用する方法がある。X線は物質を透過したり、物質に吸収されたり、物質を構成している原子や分子と相互作用し回折現象を起こしたりする。その観察結果を解析すると、物質を破壊せずにマイクロメートル ($1\ \mu\text{m}=10^{-6}\ \text{mm}$) レベルの内部構造からナノメートル ($1\ \text{nm}=10^{-9}\ \text{mm}$) やオングストローム ($1\ \text{\AA}=10^{-10}\ \text{mm}$) レベルの原子や分子の周期構造まで可視化できる。加えて、物質が含有している成分の定量も可能である。X線以外に、物質の融点や結晶化温度などを調べる熱分析法も、食感や味を数値化する強力なツールである。

本稿では、X線を利用してストリングチーズの μm レベルの内部構造と分子レベルの周期構造を観察し、熱分析の結果と比較して、ストリングチーズが裂ける理由を考察し、その食感とおいしさに関係のある結晶構造パラメーターについて調べた内容を記す。

2. X線顕微鏡を用いたストリングチーズの内部構造観察

食品の内部構造の観察は、主に走査電子顕微鏡 (SEM) や透過電子顕微鏡 (TEM) などの電子顕微鏡を用いて行われてきた。しかしながら、凍結、乾燥、染色などの前処理が必要なため、得られる画像は変形または変質した状態の食品の観察となり、食品本来の内部構造の観察には限界があった。一方、X線顕微鏡は前処理を必要とせず、非破壊で μm レベルでの内部構造のCT観察が可能である。加えて、Cu線源の特性

*株式会社リガク X線機器事業部 応用技術センター

**現:株式会社リガク サービス事業部

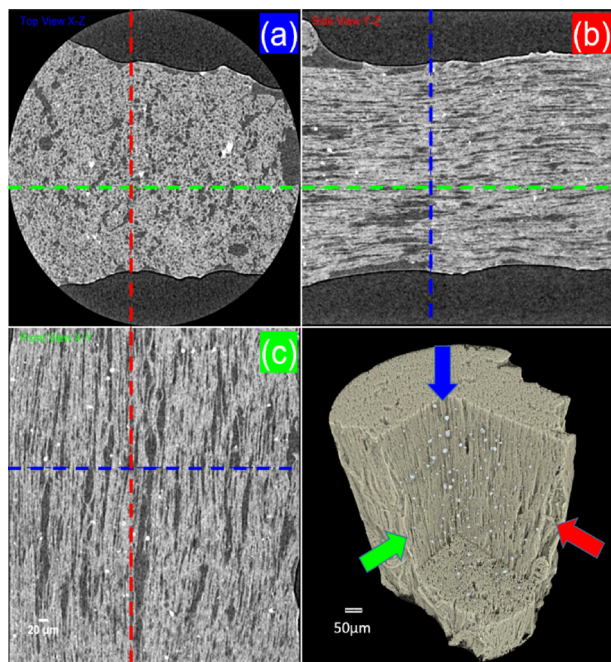


図1. X線顕微鏡で観測したスリングチーズの断層図。
(a) 上面図, (b) 側面図, (c) 正面図。

X線を利用できるため、軽元素で構成されている食品も、非常に高いコントラストで内部構造を観察することが可能である。

図1にX線顕微鏡nano3DXで測定したCT (Computed Tomography) 断層図を示す。管電圧40 kV、管電流30 mAの出力によるCu線源で、直径約2 mmに裂いた市販のスリングチーズを測定した。透過像1枚当たり2.4秒の露光時間で、総撮影時間30分の測定データから試料内部のCT画像を得た。図1(a)~(c)は、異なる方向からの直交する断層を示し、各断層上の十字線の交点は同一座標を表す。白い部分は高密度を、黒い部分は低密度の部分を示す。スリングチーズの内部は、球状の高密度の部分(食塩)と乳たんぱくと予測される筋状の低密度の部分が不均一に分布していることが分かった。黒い部分は乳脂肪と水分が占めていると思われる。側面と正面(図1(b)と(c))で観察された繊維質は、上面図(図1(a))では網状に繋がっていた。CT画像のうち繊維質にあたる部分を取り出し、厚さを計測した結果、繊維質の厚さは1~11 μmのサイズを有していた(図2)。加えて、厚さにより色付けした3次元の画像からは、繊維質は1本の糸のような形ではなく、凝集した乳たんぱくと思われる塊が縦方向に並んでいることが明らかとなった。

3. 熱重量・示差熱測定による水分蒸発と乳脂肪融解の観察

外部から加えられた熱に対し基準試料と測定試料の温度差を調べる示差熱分析法(DTA)や試料の重量変化を調べる熱重量測定(TG)を利用すると、物質の

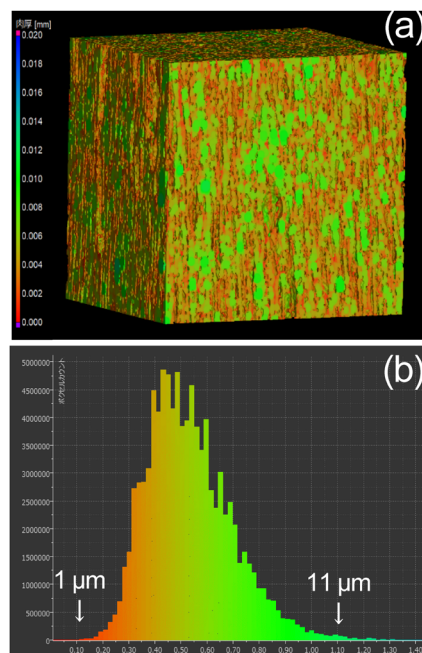


図2. (a) 繊維質の厚さごとに色付けしたスリングチーズの3次元画像と (b) 厚さ分布。

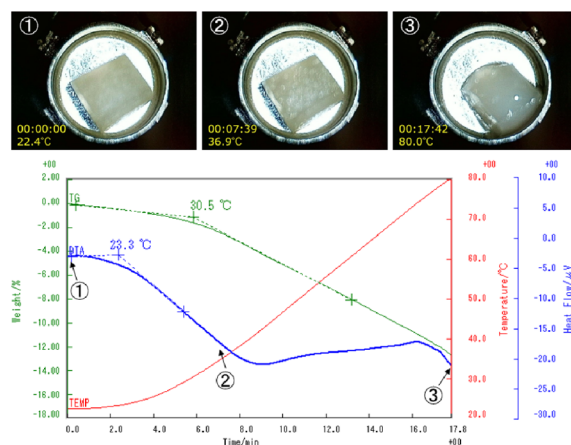


図3. スリングチーズのTG-DTA測定結果と同時観察した表面写真。

融点、結晶化温度、水分の蒸発有無、比熱容量などの情報を得ることができる。これらの情報は、口溶けや舌触りなどの食感と味に影響するパラメーターであり、食品研究には欠かせない測定法である。加えて、熱分析法は結晶化温度を意図的に変化させて味や風味を最もよい状態にするテンパリング工程における最適条件の探索にもよく使われている。

図3にスリングチーズのTG-DTA測定結果と、リアルタイムに撮影したチーズの表面写真のうち、測定開始直後の22°Cと示差熱変化があった2点での表面写真を示す。測定温度領域は20°Cから80°Cまで、5°C/minの昇温率で加熱した。80°Cの温度はスリングチーズ製造時のお湯の温度であり、乳たんぱくが変性しない温度でもある。TG曲線は加熱により、測定

開始直後から終了まで減衰し、その傾きは約30℃付近で変化した。DTA曲線は、約23℃から1回目、80℃付近で2回目の吸熱反応を示した。ストリングチーズの成分は、乳たんぱく、乳脂肪、水分、食塩である。食塩の融点は約800℃で、測定温度範囲外の温度である。測定直後から観測されるTG曲線における重量の減衰は、チーズの4つの成分のうち水分の蒸発によるものと考えられる。これはチーズの水分がパッケージを開封した瞬間から蒸発し始めることを示唆している。加熱により水分の蒸発は加速する。リアルタイムに観測した動画には、30℃付近からチーズの表面に液体が観察された。脂肪球と水分が遊離するオイルオフ現象が起きていると考えられる。遊離した脂肪と水分からなる液体量は加熱とともに増加した。80℃付近でチーズは増加した液体により滑り、容器内でチーズの位置の変化が観測された。これが80℃付近で熱流を変化させた原因である。

23℃からの吸熱反応を詳細に調べるため、サンプルパンを完全密閉して示差走査熱量 (DSC) を測定した。その結果を図4に示す。TG-DTA測定と同一昇温率5℃/minで、20℃から80℃まで加熱した後に-55℃まで冷却した。その結果、DSC曲線は加熱過程で28℃から2つの吸熱ピークを示し、冷却過程では17℃付近の温度から2つ以上が重畳した発熱ピークを示した。2つの吸熱ピークは、脂肪酸の異なる2種類の乳脂肪の融解と考えられる。融解した乳脂肪は冷却すると結晶化する。そして、4℃以下ではチーズから脱水した水分の結晶化 (氷) による発熱反応が連鎖していると考えられる。チーズの元になる牛乳の脂質は単純ではない。28℃~38℃の温度領域で融解する乳脂肪は、31℃の融点をもつカプリン酸があるが、3分子の脂肪酸とグリセロールがエステル結合しているトリアシルグリセロール (TAG) 分子である可能性もある。体温よりも低い温度で融解する乳脂肪は柔らかい舌触りの食感を示す要因になると考えられる。

X線顕微鏡の観察結果と熱分析の結果を総合する

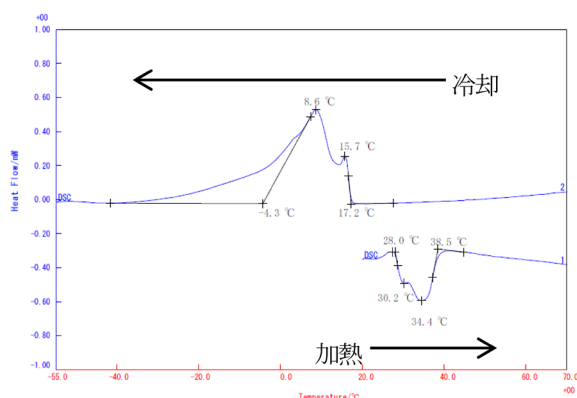


図4. ストリングチーズのDSC曲線.

と、ストリングチーズが裂ける理由を推測できる。モッツァレラチーズを80℃のお湯に入れるとチーズから水分が抜けると同時に、融解した乳脂肪はチーズの表面に膜を形成する。お湯の中で揉んだモッツァレラチーズを室温に戻して折ると融解した乳脂肪は結晶化し、水分とともに乳たんぱく質の間に空間を作る。乳脂肪と水分で作られた空間は乳たんぱくの凝集体で作られた繊維質より凝集力が弱く、繊維質の間が開裂しやすいため、繊維質に沿ってチーズが裂けると考えられる。

4. X線小角散乱測定による乳脂肪と乳たんぱくの周期構造の観察

ストリングチーズの食感と味に関係のあるパラメーターに、分子レベルの周期構造の観点から迫る。乳脂肪と乳たんぱくのような巨大分子の周期構造や粒子の大きさを調べるためにはX線小角散乱法 (SAXS) が有効である。小角散乱専用装置NANOPIXは短時間で高強度を得る測定ができるという特長に加えて、サンプルから検出器までの距離を自由に変更し、目的とする周期構造を高分解能で測定できる。管電圧40 kV、管電流30 mA出力のCu線源を利用し、3.5 nmから88 nmまでの周期構造を観測するため2次元検出器をサンプルから1345 mmの位置に設置した。温度はペルチェ素子に透過試料ホルダーを装着した温度調整装置を使用して制御した。サンプルは10℃の温度間隔で加熱した後に冷却し、各設定温度にて10分間X線露光測定を行った。図5は測定開始した温度の25℃、80℃、冷却した後に5℃で測定したストリングチーズ①の2次元回折像である。25℃の画像には、外側 (青色矢印) にデバイリングが観測される。加熱後80℃では、外側のデバイリングは消えて、内側 (橙色矢印) のデバイリングが現れる。冷却後の5℃では、外側のデバイリングが再び現れ、内側のデバイリングは80℃の画像よりもより鮮明となった。外側と内側のデバイリングは均一な強度分布を示し、特定方向に分子が整列する選択配向は観測されなかった。温度変化によって異なる挙動を示すこれらの結果は、外側と内側のデバイリングがそれぞれ異なる結晶に由来することを示

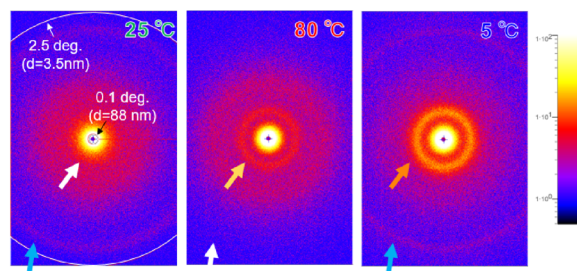


図5. 25℃、加熱後80℃、冷却後5℃で観測したストリングチーズ①の2次元画像.

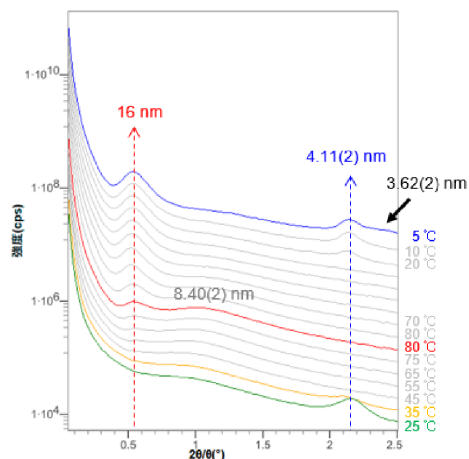


図6. スtringチーズ①の2θ-Iプロファイルの温度変化.

峻している.

温度変化による2次元画像の変化を詳細に調べるため、2θ-強度 (I) に変換した回折プロファイルを図6に示す. 図5の25°Cで観測した外側のデバイリングは $2\theta=2.15^\circ$ のピークである. このピークは加熱すると35°C以上の温度で消失し、冷却すると20°C付近から2つの結晶性のピークとなった. これは、DSCの結果と整合している. 従って、 $2\theta=2.15^\circ$ 付近のピークは乳脂肪結晶に由来していると考えられる. これら2つの回折ピークの中、低角側の $2\theta=2.15^\circ$ は約4 nmの周期構造に相当する. スtringチーズの乳脂肪は複雑でその種類を特定することは非常に困難である. スtringチーズが熟成させていないタイプのナチュラルチーズで、乳脂肪は個別の脂肪酸には分解していないと仮定すると、チーズを構成している乳脂肪はTAG分子であると推察することができる. 35°Cで完全に融解し4 nmの長さを有するTAG分子は2つのパルミチン酸と1つのオレイン酸が結合しているPOP (1,3-di-palmitoyl-2-oleoyl-sn-glycerol) 分子^{(5), (6)}がある.

一方、図5の内側のデバイリングである $2\theta=0.6^\circ$ の回折ピークは室温付近では観測されていないが、加熱および冷却過程を経たのち、強度が大きく変化した. 周期構造の長さに変換すると約16 nmに相当するこのピークは、測定温度範囲で融解や結晶化が観測されない乳たんぱくの周期構造に起因していると考えられる.

乳たんぱくは、カゼインという巨大分子の会合体である^{(5), (7)}. カゼインは α_1 , α_2 , β , κ カゼインが知られている. 疎水性の α と β カゼインに比べて、 κ カゼインは両親媒性を有する. カゼインの結晶構造はTEMや放射光小角散乱実験などで研究されているが、未だに決定的な証拠はなく、議論が続いている. 代表的なカゼインの結晶構造モデルには、ナノクラスターモデル⁽⁸⁾とサブミセルモデル⁽⁹⁾がある. 日本では多数の報告でサブミセルモデルが支持されている. サブミセ

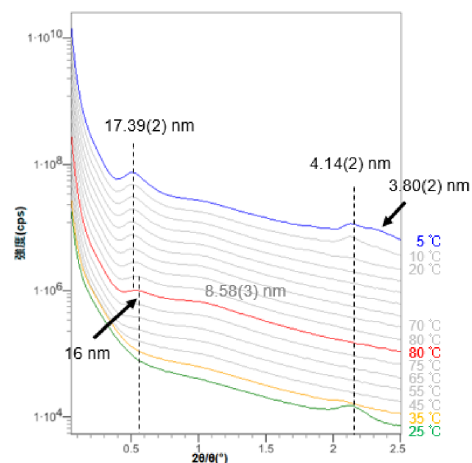


図7. 比較的弾力性が低く、まろやかな味のStringチーズ②の2θ-Iプロファイルの温度変化.

ルモデルは、カゼインが会合体を形成してサブミセルを作り、サブミセル間にリン酸カルシウムが架橋しミセルを作るとするモデルである. 一方、ナノクラスターモデルは、リン酸カルシウムのナノクラスターにカゼインが結合して、それらの塊が会合しミセルを形成しているとするモデルである. 両モデルとも、 κ カゼインがミセルの表面を構成し、リン酸カルシウムが架橋している. カゼインサブミセルのサイズは約20 nmと報告されている⁽¹⁰⁾. 最近、電子顕微鏡観察からカゼインミセル内の水ドメインの存在が確認され⁽¹¹⁾、高木らは、放射光を用いたSAXS結果に水ドメインのモデルを適用し、その大きさが約16 nmに相当すると食品学会にて報告した⁽¹²⁾. 一方、C. Holtらにより、中性子小角散乱結果にナノクラスターモデルが適用され、直径が約5 nmのコロイド性リン酸カルシウム (CCP) が約18 nmの間隔で分布していることも報告された⁽¹³⁾. 水分が蒸発し現れたStringチーズの16 nmに相当する構造を、本研究だけで明確にすることは困難である. しかしながら、カゼイン会合体内の成分の情報に間違いはない. 会合体内のカゼイン粒径や水ドメインによる構造因子、加えてCCPの周期構造の可能性を考慮した原子や電子レベルの結晶構造研究が必要だろう.

乳たんぱくと乳脂肪結晶由来の回折ピークと食感と味の関係を調べるため、比較的弾力性が低く、まろやかな味のStringチーズ②を同一温度条件下で測定した (図7). Stringチーズ②は、加熱と冷却過程により乳たんぱく由来のピーク位置が低角度側に若干移動し、約1 nmほど長くなった. しかしながら、乳脂肪由来の回折ピークの挙動はStringチーズ①と類似である. 加熱し冷却した後の両チーズの乳たんぱくと乳脂肪由来の回折ピークの半値幅と積分強度を表1に示す. 回折ピーク強度には構成成分の重量の情報、半値幅には結晶性の程度を示す情報が含まれて

表1. 加熱した後5℃に冷却して測定した2 θ -Iプロファイルの2 θ ≈0.55°と2.15°付近のピークの半値幅と積分強度.

チーズ	2 θ ≈0.55°ピーク		2 θ ≈2.15°ピーク	
	半値幅 (°)	積分強度 (a.u.)	半値幅 (°)	積分強度 (a.u.)
①	0.1753 (8)	1.853 (11)	0.149 (5)	0.146 (12)
②	0.1649 (7)	0.851 (4)	0.177 (8)	0.173 (13)

いる. チーズ①と、①に比べて比較的に弾力性が低くまろやかな味のチーズ②の乳たんぱく由来の回折ピークは、ほぼ同一の半値幅を示している. しかしながら、積分強度はチーズ①が②の約2倍となった. 一方、乳脂肪由来のピークは、チーズ②の方が広い半値幅と高い積分強度を示した. 乳たんぱく由来のピークが粒径の構造因子ではなく、分子の周期構造からなる回折ピークであれば、表1の結果は、チーズ①は乳たんぱく結晶の量が多く、チーズ②は結晶性の低い乳脂肪結晶を多く含有していることを示す. X線小角散乱測定結果は、ストリングチーズの弾力性とまろやかな味が乳たんぱくと乳脂肪の結晶と関係があることを示唆している.

5. おわりに

ストリングチーズの μm レベルの内部構造とnmレベルの周期構造の温度変化を観察し、熱分析の結果と比較して食感とおいしさにかかわるパラメーターを調べ

た. 乳たんぱくと乳脂肪の分子レベルの結晶構造の特定までは至らなかったが、本研究結果は食品の研究において、これまで例の少なかったX線による評価が食感や味の違いを結晶構造から説明できる可能性を示したと言える. カゼインとグルテンフリー食品や低脂肪の代替食品、さらには機能性食品や宇宙食など未来の食品の開発にX線を利用した研究の寄与が期待される.

参考文献

- (1) 木村利昭, 相良康重, 加藤正敏, 種谷新一: 日本農芸化学会誌, **64** (1990), 177-186.
- (2) 雪印メグミルク, さけるチーズの歴史, <https://www.meg-snow.com/hokkaido100/sakerucheese/>
- (3) 食品産業新聞社 2019年7月27日.
- (4) BBC news 2019年6月21日.
- (5) T. Aoki, R. Mizuno, T. Kimura and J. Tousako: *Milk Science*, **66** (2017), 125-143.
- (6) H. Mihara, T. Ishiguro, H. Fukano, S. Taniuchi, K. Ogino: *J. Oleo Science*, **55** (2006), 397-402.
- (7) S. E. E. Berry: *Nutr. Res. Rev.*, **22** (2009), 3-17.
- (8) D. G. Dalgleish: *Soft Matter*, **7** (2011), 2265-2272.
- (9) P. Walstra: *J. Dairy Res.*, **46** (1979), 317-323.
- (10) 木村利昭, 種谷真一: 蛋白質核酸酵素, **34** (1989), 1359-1369.
- (11) T. Kamigaki, Y. Ito, Y. Nishino and A. Miyazawa: *Microscopy*, **67** (2018), 164-170.
- (12) H. Takaki: 日本食品化学工学会第66回大会 (2019), 3Hp04.
- (13) C. Holt and L. Sawyer: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** (1993), 2683-2692.