

乳製品のナノ構造解析

那須田 祐子*, 大沼 正人*, 金田 勇**, 栃原 孝志**

北海道大学*, 酪農学園大学*

緒言：食品は基本的に多相系であり、その「混ざり方（各相のサイズや数密度など）」は食品の性能（風味）や物性に大きな影響を与えている。特に風味に関わる部分については多数の研究が行われているものの、数 nm 程度のスケール領域となると風味とは直接関わるわけではなく、研究数はずっと少なくなる。しかし、このスケール領域の構造は物性やあるいはその食品が成り立つ根幹に関わっている可能性がある。代表的な乳製品であるチーズについてはカゼインのゲル化が主要な因子であるが、このプロセスにおいても未解明な点は少なくない。例えばコロイド状リン酸カルシウム(CCP)と呼ばれる構造は牛乳中では直径数 nm 程度でカゼインミセルに内包され、ミセル安定化する役割を担っていると考えられている重要な相であるが、チーズの製造プロセスにおいて、CCP 構造がどのように変化していくかはほとんど議論されてこなかった。そこで、本研究ではチーズ製造における CCP を中心としたナノ構造変化の詳細を解明することを目的とし、チーズ製造初期過程をラボ X 線小角散乱(SAXS)により、非破壊連続観測を行った。

実験方法：測定対象としたチーズは原乳からチーズまでの一貫した製造設備を有する酪農学園大学で作成した。72°Cで殺菌後、レンネット添加により凝固させたカードを作成、その後、カッティングして予備圧搾を行ったカードを北大のラボ SAXS（リガク Nano-Viewer for Mo）で製造後 2 時間以内に測定を開始し、丸 1 日の測定を行った。この間、酪農学園大学では同じバッチから作成した 2 つのカードの本圧搾と塩漬（初期チーズ）を行い、これを製造後 2 時間以内に再び北大に運び、最大 4 日間、連続測定を行った。また、同じ工程で製造したゴーダチーズの長期エイジングの影響についても合わせて検討を行っている。

結果：初期チーズのナノ構造は数日間に渡って大きく変化する。初期的には牛乳でも観測される $q = 0.65\text{nm}^{-1}$ 付近の肩が観測される。一部に議論はあるが、この構造は CCP 起源と考えられている。この散乱は時間経過に伴い、強度が減少し、代わって $q = 0.3\text{nm}^{-1}$ 付近の強度が増加する。興味深いことに、 $q = 0.5\text{nm}^{-1}$ 付近の強度はこの間ほとんど変化しなかった。それぞれを球および円盤の形状因子を使いフィッティングし、両者の散乱長密度が同じと仮定して 2 種の粒子体積の総和を求めたところ、時間変化によらず一定値を示した。このことはチーズ製造初期過程において、CCP と考えられるナノ構造が凝集したことを強く示唆する結果となった。長期熟成の結果との比較や加熱の影響などについての比較も当日報告する。

まとめ：牛乳が凝固するかどうかは pH や温度に限らず、初期の殺菌温度も影響することが知られている。これらの起源について、モデル的に説明はされているものの、実際にそれを証明するデータは未だ不足している。今後のさらなる議論を進めていくためには大型施設での高精度評価やクライオ TEM などの直接観察技術に加えて、数日間にわたるプロセス中のナノスケールでの情報を非破壊的に追跡できるラボ SAXS の役割も大きいと考えている。