半硬質チーズの熟成温度がフレーバーに与える影響

川上　誠，荒谷陽介

Effects of ripening temperature on the flavors of semi-hard（Gouda）cheese

Makoto Kawakami, Yousuke Araya

In this study, we investigated the effects of ripening temperature on the flavors (free amino acids and aroma compounds) in semi-hard (Gouda) cheese and found that the contents of total free amino acids and glutamic acid increased with an increase in the temperature of ripening.

We evaluated the ripening process using free amino acids as an indicator and found that ripening for 4 months at 15℃ had effects similar to ripening for 6 months at 10℃ or 2 months at 20℃.
Although the identified aroma compounds were characterized by different trends, off-flavor-related compounds could be classified into three groups (the fatty acid, rancid, and cooked odor groups).

Increases in aroma compounds in the fatty acid group were found to be dependent on the temperature and duration of ripening, with a similar tendency being observed for total free amino acids.

Whereas compounds in the cooked odor group were found to be prominent at a ripening temperature of 25℃, those in the rancid odor group were predominantly detected at temperatures above 20℃.

In addition, we established that off-flavors were primarily associated with 2-heptanone and 2-nonanone in the cooked odor group, and propionic, butyric, and valeric acids in the rancid group.

KEY-WORDS：semi-hard cheese, ripening temperature, off-flavors

キーワード：半硬質チーズ，熟成温度，オフフレーバー

チーズは熟成により，特徴的な風味を醸成する。特にタンパク質の分解に伴う窒素成分，アミノ酸などはチーズのうまみに直接寄与していることから，熟成度の指標に水溶性窒素やアミノ態窒素などが利用されている。[1)]

熟成によって生成される物質は多様であり，これらの生成には酵素や微生物が複雑に関与しており，熟成のコントロールは簡単ではなく，実際の製造では品質の劣化を抑えた穏やかな熟成条件が用いられている。例えばゴーダチーズなどの半硬質チーズでは多くの場合12～15℃の温度で数ヶ月間におよぶ長期間の熟成を行っている。

このように，チーズの熟成を適切にコントロールすることはチーズの品質管理の上で重要であるが，品質劣化を起こさず，熟成を促進し，熟成期間を短縮することが可能となれば，経済的な効果が大きいと考えられる。

チーズのうまみ成分である遊離アミノ酸を効果的に向上させ，熟成を促進する方法として，酵素の添加，乳酸菌の活用，熟成温度，湿度など熟成条件の変更など[2) 3) 4) 5)]が報告されてきている。とりわけ熟成温度をコントロールする手法は特殊な装置や技術を必要としない簡便な方法と考えられる。しかし，過度の温度上昇は劣化要因として組織の軟弱化などのテクスチャーの変化，苦味やオフフレーバーの発生などが指摘されている[6) 7) 8)]。

事業名：経常研究
課題名：セミハードチーズの熟成促進条件の解明

他方で，北海道内の小規模なチーズメーカーでは発酵異常などのリスクを回避するため，半硬質チーズ等の熟成条件として標準的な熟成温度より低い温度で熟成管理がなされることもあり，熟成の遅延や製品の未熟が懸念される。

国内で製造量の多いゴーダチーズにおいての熟成温度変更がタンパク質分解に与える影響やテクスチャーに与える影響[9]などは報告されているが，熟成温度と香気成分の関係についての報告は少ない。

そこで本研究では，半硬質チーズであるゴーダチーズを対象にフレーバー成分（遊離アミノ酸，香気成分）の生成に熟成温度の与える影響について検討を行った。

実験方法

1．試料，熟成条件

ホルスタイン種の生乳を原料乳とし，市販乳酸菌FD-DVS CHN-11（Novonesis社）を使用し，定法のゴーダチーズ製造方法[10]に従い，4 kgサイズの円柱状グリーンチーズ（熟成前のチーズ）を製造した。表面乾燥後，グリーンチーズを扇型に8分割，ナイロンポリ樹脂フィルムで真空包装し，リンドレス（外皮のない）チーズとして試験に供した。

チーズ熟成は熟成温度を10，15，20，25℃の4条件として，各々恒温熟成庫で6ヶ月間保存熟成した。保存期間終了後，－25℃に設定した冷凍庫で保管した。

2．総遊離アミノ酸の測定およびチーズ熟成度

細切したチーズ0.5gを精秤し，これを2 mLチューブに採取，60℃の蒸留水0.8mLを添加し，ビーズ破砕（トミー精工：MS-100）後，4℃ 10,000rpm（トミー精工：MX-160）で20分間遠心し水相を回収した。これを2回繰り返して抽出し，10mLに定容した。試料に2％(w/v) 5-スルホサリチル酸水溶液10mLを加えて除タンパクし，ポアサイズ0.45μmのナイロンメンブレンフィルターで濾過した後，高速アミノ酸分析計（日立ハイテクサイエンス：LA-8080)で分析した。

得られた総遊離アミノ酸量をチーズ熟成度の指標とした。

3．香気成分の測定

細切したチーズ1.0gを精秤し，これを香気成分測定用20mL容量のバイアルに採取，内部標準試薬として100μg/mLのシクロヘキサノール水溶液50μLを加え，混合し，窒素ガスでバイアル内部をパージして密閉した。試料を封入したバイアルを40℃で20分間予備加熱した後に固相マイクロ抽出ファイバー（Merck：SPMEファイバー 50/30μm DVB/CAR/PDMS）に香気成分を40℃で30分吸着させ，GC/MS-QP2020NX（島津製作所）を用いて分析した。キャリアガスはヘリウム，キャリアガス流速は線速度36.0cm/sec，カラムはDB-WAX UI（30m×0.25mm　I.D.，膜厚0.25μm, J&W Scientific)，注入口温度は250℃とし，スプリットレスモードで試料導入した。カラムの昇温条件は，35℃で3分間保持し，240℃まで毎分2℃昇温して3分間保持とした。検出された各成分はマススペクトルライブラリ（NIST）との比較により同定した。定量は各香気成分の面積値に対する内部標準物質シクロヘキサノールの面積値の比で表した。

結果および考察

1．熟成中の遊離アミノ酸の変化と熟成度の評価

ゴーダチーズ熟成2～6ヶ月の総遊離アミノ酸量，グルタミン酸量は熟成期間の経過にともなって，また，熟成温度の上昇にともなって一次関数的に増加した。（図1，2）

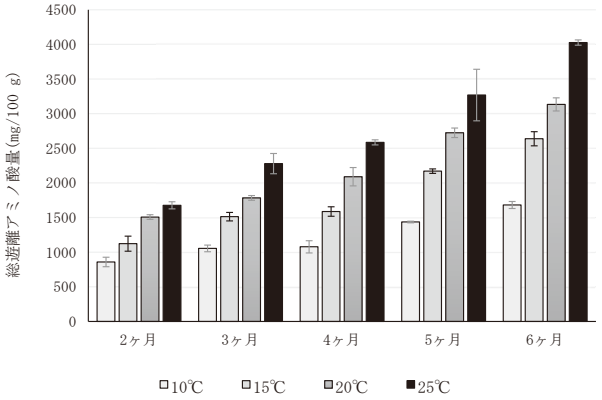

図1　ゴーダチーズの熟成温度による総遊離アミノ酸量
エラーバーは標準誤差を示す。

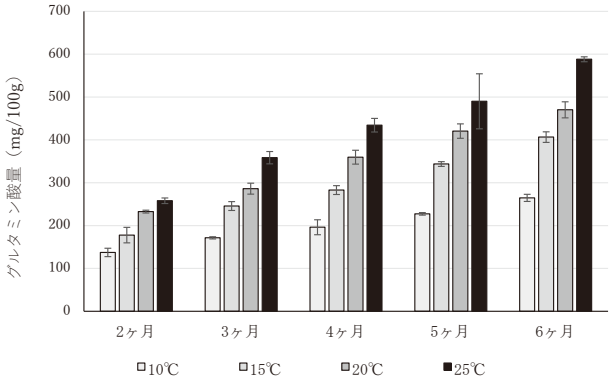

図2　ゴーダチーズの熟成温度によるグルタミン酸量
エラーバーは標準誤差を示す。

一般的にゴーダチーズの熟成条件は12～15℃，４ヶ月程度が標準とされており[10]，例えば欧州委員会の定義するオランダゴーダでは熟成温度の下限値は12℃と規定している[11]。

しかし，北海道内の小規模なチーズメーカーでは異常発酵を発生させる酪酸菌などの対策として発酵調整剤の使用等を行わない製法が用いられることがある。この場合，発酵異常などのリスクを軽減するため，より穏やかな熟成管理がなされており，10℃，６ヶ月の低温長期間熟成を実施することも少なくない。

熟成温度の差異について，チーズの熟成度，すなわち総遊離アミノ酸量で評価すると，標準的な熟成条件15℃，４ヶ月で1,588mg/100ｇであり，これと同等の熟成度を示すのは，熟成条件は10℃，６ヶ月の1,681mg/100g，20℃，２ヶ月の1,508mg/100g，25℃，２ヶ月の1,677mg/100gと考えられた。以上の結果からゴーダチーズの標準的な熟成条件に対して，熟成温度を５℃変更することは熟成期間として２ヶ月程度の促進または遅延をもたらすと推察された。また，道内で実施される低温長期間熟成（10℃，６ヶ月）は，標準的な熟成条件（15℃，４ヶ月）と同等の熟成度を示しており，熟成条件として妥当であった。

２．熟成中の香気成分の変化

ゴーダチーズの香気成分は多様な化学物質で構成されており，熟成中の消長も複雑であった。しかしながら，化学的な性状が類似している複数の香気成分では類似の傾向が示され，香気成分のグループ化が可能と考えられた。本研究ではチーズの品質上問題となるオフフレーバーと関連性の高い香気成分を下記に示す３つのグループに分類（表１）し，その生成量の変化を検討した（図３，４，５）。

表１　グループ別の香気成分

グループ	香気成分	由来・特徴
ランシッド	プロピオン酸，酪酸，吉草酸	特定悪臭物質* 脂肪分解物
脂肪酸	カプロン酸，カプリル酸など	脂肪分解物 乳の特徴的な成分
加熱臭	ケトン類，アルデヒド類	加熱・酸化生成物

＊悪臭防止法上の特定悪臭物質

１．ランシッドグループ：短鎖脂肪酸のうち悪臭防止法の特定悪臭物質に該当するプロピオン酸（C_3），酪酸（C_4），吉草酸（C_5）のグループと定義した。

２．脂肪酸グループ：脂肪酸のうち上述のランシッドグループを除いたカプロン酸（C_6），カプリル酸（C_8）などの短鎖および中鎖脂肪酸のグループと定義した。

３．加熱臭グループ：乳の加熱によって生成することが知られているアルデヒド類（３-メチルブタナールなど），ケトン類（２-ヘプタノンなど）と定義した。

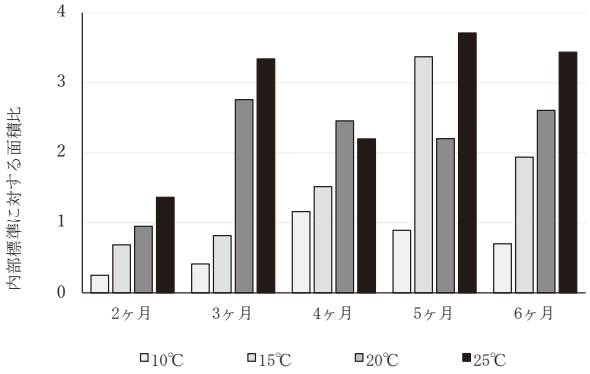

図３　ゴーダチーズの熟成温度による香気成分（ランシッド）生成量

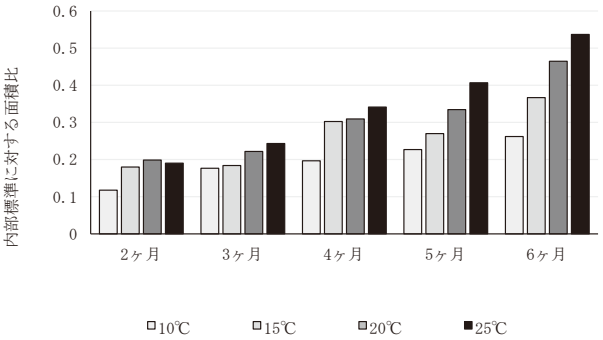

図４　ゴーダチーズの熟成温度による香気成分（脂肪酸）生成量

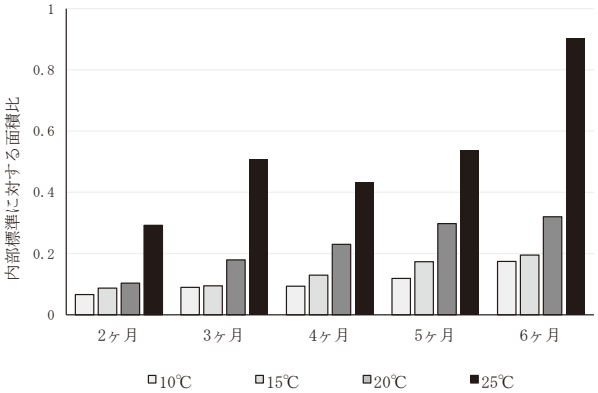

図５　ゴーダチーズの熟成温度による香気成分（加熱臭）生成量

ランシッドグループの生成量（図３）には，熟成期間や熟成温度に関連した一定の傾向は認められなかった。しかし，15℃における熟成期間中のランシッドグループの生成量変化を見ると熟成５ヶ月をピークに減少が認められ，このことから，ランシッドグループは乳脂肪の酸化分解などで生成するほか発酵に伴う生成があること，低分子で反応性が高く生成や消失が複雑に関与しているため，生成と消失に伴う増減があったと推察される。ランシッドグループは乳製品の異常臭，オフフレーバーと認識されており，その生成は品質劣化をもたらす可能性が考えられる[12)]。15℃，４ヶ月を標準として比較すると，熟成温度20℃，25℃，３ヶ月以降でランシッドグループの生成が問題となる可能性が示唆された。一方，10℃の熟成ではランシッドグループの生成抑制が認められた。

脂肪酸グループの生成量（図４）は総遊離アミノ酸の生成量と同様に熟成期間の経過にともなって，また，熟成温度の上昇にともなって経時的に増加した。脂肪酸グループのうちカプロン酸など短鎖脂肪酸はランシッドグループと同様に乳製品のオフフレーバー成分としての指摘があるが，ランシッドグループに比べて香気成分量が少ないことから，オフフレーバーとしての寄与は小さいと推定される。

加熱臭グループ（図５）は熟成温度25℃で顕著に認められ，20℃熟成においても経時的に上昇が認められた。乳製品の加熱臭と推定されるこのグループの生成は熟成温度の上昇が大きく影響することが明らかになった。

以上，香気成分生成に対する熟成温度の影響を検討した結果，C_3～C_5の短鎖脂肪酸と加熱臭として知られるアルデヒド，ケトン類がオフフレーバーに関連する香気成分であることが示唆された。また，10℃の熟成では，オフフレーバーに関連する香気成分（ランシッドと加熱臭）の生成抑制が示唆された。

今後は，各香気成分のスニフィング，閾値を考慮した香気成分濃度検討，官能評価などの検討が必要であると考えられる。

要　約

ゴーダチーズ熟成における温度変更がフレーバー成分の消長に与える影響を検討した。総遊離アミノ酸は熟成温度，期間に応じて一次関数的に増加した。各種の香気成分の消長は複雑であったが，化学的性状が類似した香気成分をグループ化することが可能であった。その結果，オフフレーバーに関連する香気成分は，C_3～C_5の短鎖脂肪酸（ランシッドグループ）とアルデヒド、ケトン類（加熱臭グループ）があることが示唆された。

文　献

１）新説チーズ科学（1989）．株式会社食品資材研究会

２）P. F. Fox, P. L. H. McSweeney (1996). Proteolysis in cheese during ripening: *Food Rev. Int,* **12**(4), 457-509

３）Morsi El Soda, Sithian Pandian; Recent Developments in Accelerated Cheese Ripening (1991). *J. Dairy Sci*., **74**(7), 2317-2335

４）Hui Ping Liu, Ling Ji, Jie Fang Yang, Li Hua Li (2011). Effects of improving ripening temperature on Gouda cheese: *Advanced Materials Research*, 236-238, 2655-2659

５）CRC Press (2007). Improving the Flavour of Cheese, edited by Bart C. Weimer. Woodhead

６）L Lemieux, Re Simard (1991). Bitter flavour in dairy products. Ⅰ. a review of the factors likely to influence its development, mainly in cheese manufacture: *Le Lait*, **71**(6), 599-636

７）L Lemieux, Re Simard (1992). Bitter flavour in dairy products. Ⅱ. A review of bitter peptides from caseins: their formation, isolation and identification, structure masking and inhibition: *Le Lait*, **72** (4), 335-385

８）Yvonne Collins, Paul McSweeney, Martin G. Wilkinson (2003). Lipolysis and free fatty acid catabolism in cheese: a review of current knowledge: *International Dairy Journal*, **13**(11), 841-866

９）Nora C Bertola etal (2001). Effects of ripening conditions on the texture of Gouda cheese: *International Journal of Food Science & Technology*, **35**(2), 207-214

10）ナチュラルチーズ製造技術標準化マニュアル第３集 p6-23，財団法人蔵王酪農センター

11）Official Journal of the European Union. (2019/C 338/02)

12）畜産用語辞典，日本畜産学会編，養賢堂