

食パンの食品化学工学的研究

平成6年10月

山内宏昭



報告番号 乙 第 - 4712 号

①

# 食パンの食品化学工学的研究

平成 6 年 10 月

山 内 宏 昭



## 目次

### 第1章 序論

1. 1	はじめに	1
1. 2	既往の研究	2
1. 3	本研究の目的と内容	7

### 第2章 ストレート法食パンの老化に対するショートニング 及びモノグリセリドの役割

2. 1	緒言	9
2. 2	実験方法	11
2. 3	実験結果及び考察	16
2. 4	結論	26

### 第3章 ストレート法食パンの老化に関する簡易モデル

3. 1	緒言	27
3. 2	パンの老化速度式	28
3. 3	実験方法	29
3. 4	実験結果及び考察	30
3. 5	結論	36

### 第4章 ストレート法食パンの老化に関する速度論的解析

4. 1	緒言	37
------	----	----



4. 2	実験方法	-----	3 8
4. 3	実験結果及び考察	-----	4 1
4. 4	結論	-----	5 4

## 第5章 マイクロ波加熱食パンの老化に対するデンプン 及びグルテンの関わり

5. 1	緒言	-----	5 5
5. 2	実験方法	-----	5 6
5. 3	実験結果及び考察	-----	6 0
5. 4	結論	-----	7 4

## 第6章 マイクロ波加熱処理された食パンの老化に関する 速度論的な解析

6. 1	緒言	-----	7 5
6. 2	パン、デンプンゲルの老化速度定数の決定	-----	7 6
6. 3	実験方法	-----	7 6
6. 4	実験結果及び考察	-----	7 8
6. 5	結論	-----	8 4

## 第7章 N<sup>\*</sup>-ポリアシル-N<sup>\*</sup>-L-リジン誘導体の合成 とパンでの抗菌活性

7. 1	緒言	-----	8 5
7. 2	実験方法	-----	8 6
7. 3	実験結果及び考察	-----	8 8



7. 4 結論	9 1
---------	-----

引用文献	9 2
------	-----

本論文に関する報文	9 6
-----------	-----

謝辞	9 8
----	-----



## 第1章 序論

### 1. 1 はじめに

本論文は、ストレート法食パンの保存中に一般に起こる老化（硬化）、腐敗の現象について、食品化学的、速度論的に検討したものである。

パン製造の歴史は非常に古く、古代中央アジアすなわちメソポタミア地方で発生し、西北進して、ヨーロッパで開花したと言われている。この様にパンの歴史は非常に古いものであるが、日本で大量生産方式の近代的製パン工場が出現したのは比較的新しく昭和の初期である。<sup>1)</sup>

工場での大量生産配送方式による製パン工業が定着してからのベーカリー業界における最も大きな問題は店頭におかれている間のパンの品質の劣化すなわち老化と腐敗である。返品商品の多くがこの劣化パンであるといっても過言ではない。

この様にパンの劣化は大きな問題であるため、古くから関心がもたれ、パンの老化防止については、乳化剤、酵素、機能性油脂等の検討<sup>2), 3)</sup>、腐敗については、工場の衛生管理、腐敗防止剤の検討等が行われている。<sup>4), 5)</sup> 特に本論文の提出者である山内宏昭の勤務する油脂メーカー鐘淵化学工業（株）では、上記の問題を種々の機能性油脂（マーガリン、ショートニング等に機能を付加したもの）によって解決する試みが長い間行われてきた。

このような状況下本研究の端緒となったのは、より高度な機能性油脂を開発するため、従来のように油脂そのもの、乳化物として機能性油脂を研究するのではなく、パンの生地構造、パンの老化、腐敗機構の解明を行いその知見に基づき機能性油脂を開発するというテーマがスタートしたことである。本研究はこの機能性油脂開発のために行った一連の生地構造、パンの老化、腐敗機構解明の基礎的な研究をまとめたものである。



## 1. 2 既往の研究

### 1. 通常のパンの老化に関する既往の研究

焼き上げたパンの品質は、時間の経過と共に急速に劣化する。パンは硬くなり風味が失われその商品価値は低下する。このような現象をパンの老化という。パンの老化は、パンのシェルフライフに関する問題であるため古くから関心がもたれ多数の総説があり<sup>6), 8)</sup>、副原料である糖、ミルク、ショートニング、乳化剤等によって影響を受けると共にミキシング、発酵、ホイロ、焼成等の製パン条件によっても直接にまたは間接に影響を受けること、また、冷凍生地から焼き上げたパンは老化が速いことも知られている。<sup>6), 7)</sup>

パンの老化に関連する従来 of 報告を整理すると、一つは老化に対するデンプンの役割についてである。Katzら<sup>7)</sup>は保存中のパンのX線回折による結果より、パンの老化と保存中に老化したデンプンの間に相関があると報告している。また、Schochら<sup>9)</sup>は、パン中のデンプンのアミロペクチンフラクションの物理的变化つまり溶解性の変化とパンの老化に相関があるとしている。Krogら<sup>10)</sup>は示差走査熱量測定法(DSC)をパンに応用し、保存中に老化したパン中のアミロペクチン量を測定した結果、老化したアミロペクチン量とパンの老化にはかなりの相関があるとしており、このアミロペクチンの老化は乳化剤(モノグリセリド、ジアセチル酒石酸モノグリセリド)によって抑制されると報告している。その他にも乳化剤によるデンプンの老化抑制効果については多数の報告がある。<sup>11), 12)</sup>

また、デンプンに作用するアミラーゼ添加がパンの老化を抑制するということがデンプンの結晶性回復という面から種々検討され<sup>13)</sup>、アミラーゼの作用によって生成する一定分子量のデキストリンにその主な効果があると報告されている。<sup>14)</sup>また、パンとパン中のデンプンの老化との関連を明



らかにするために Pence ら<sup>15)</sup>は各種温度でのパンの硬化速度を測定し、デンプンの場合と同様に 1℃における硬化速度が最も大きく、30℃の2.5倍であったと報告している。

二つ目は、老化に対するショートニングの効果についてである。Ghiasi ら<sup>16)</sup>によってショートニングにパンの老化抑制効果があることが報告されており、また、Rogers ら<sup>17)</sup>は、このショートニングの効果は、小麦粉の脂質を通して発揮され、脱脂小麦粉を使用したパンでは効果がないことを報告している。また、北村ら<sup>18)</sup>はショートニングのパンのキメ（内相）、比容積に与える影響について検討しており、ショートニング添加量の増加に従い、キメ指数が向上しパンの内相が細かくなり、比容積も大きくなることを報告している。

三つ目は、パン中の水分量、水分移動と老化との関係についてであり、これについては、主に水分量の減少、水分移動によるパン中のグルテンの硬化という面から検討されている。Bechtel ら<sup>19)</sup>は吸水を多く調製したパンはそれの少ないものに比べ焼成直後も柔らかく、その後の硬化が遅いこと、グルテン形成に必要な水分を十分与えることが老化防止の一つの要因になっていると報告している。また、Rogers ら<sup>17)</sup>は、低水分のパンほど硬化速度が大きいことをグルテンネットワークとの関連から考察している。また、Willhoft<sup>20)</sup>は、焼成後のパンの内相における水分移動について実験を行い、グルテン層に会合している水分の30%が比較的短時間にデンプン層に移動することを明らかにしている。

以上のようにパンの老化について食品化学的、穀物化学的研究が多数行われているが、一方で4つ目として、老化の速度論的な研究も行われ、いくつかのパンの老化に関する速度式が提出されている。その一つのモデルは Cornford ら<sup>21)</sup>によって報告されている。このモデルは高分子繊維の結晶化に関する Avrami の式<sup>22)-24)</sup>をパン中のデンプンの結晶化に適用し、デンプンの老化速度（結晶化速度）によりパンの老化速度を表現したものであ



る。もう一つは、Cornfordら<sup>21)</sup>のモデルにさらにパン中の成分間（グルテン、デンプン間）の水分移動の寄与の項を加えたWillhoft<sup>25)</sup>のモデルである。

後者のモデルは実際のパンの老化の現象をより正確に表現したモデルであるが、実際の系での成分間の水分移動の正確な速度式を作成することは非常に困難である。また、前者のモデルによっても実際の老化挙動を表現でき、多くの研究者がこのモデルを使ってパンの老化の解析を行っている。<sup>26)-29)</sup>

## 2. マイクロ波加熱食品（主にパン）の老化、物性変化に関する

### 既往の研究

電子レンジの国内普及率は75%以上に達し、この機器を使っているいろいろな料理が作られ、また、数社から電子レンジ用食品も販売されている。

しかしながら、電子レンジで、小麦粉食品やデンプン性食品を加熱した場合、加熱直後は蒸したように柔らかくなるが、食品によっては時間経過とともに急激に老化して硬くなり、噛み切れないような歯切れの悪い食感になることが経験的に知られている。このことがこれらの食品への電子レンジの利用を限定したものとしている。

このような特徴あるマイクロ波加熱（以下MW加熱）の特性については、主にデンプン系を用いて昇温時の温度分布や加熱むらについて実験され<sup>30)-32)</sup>、その現象がマイクロ波の特性から理論的に解析されている。<sup>33)</sup> また、通常の伝熱加熱の場合と比較した場合のMW加熱における水分蒸発の特徴についても実験と理論的解析が行われ、後者の場合沸騰後の蒸発スピードが一定でなくその速度が容器の形状等によってかわることが明らかになっている。<sup>34)</sup>

また、MW加熱後の食品の特異な老化（物性変化）に関しては、MW加



熱で炊飯した米，団子等のデンプン性食品の老化が速いことが報告されている。<sup>35), 36)</sup>また，サツマイモ，サトイモをMW加熱すると特異的に硬化することが報告されている。<sup>37)</sup>

小麦粉食品の中で特にパンに関しては，MW加熱の物性変化について通常の伝熱加熱の場合と比較して，前者の場合に加熱後の結合水の量の変化が大きく<sup>38), 39)</sup>，アミロース溶出量が多くなることが報告されている。<sup>39), 40)</sup>また，パン中のデンプンの老化，膨潤という面からも研究され，X線回折によるデンプンの結晶性の変化については，通常の伝熱加熱のパンと差がないが，デンプンの膨潤，溶出状態が大きく異なることが報告されている。<sup>39)-40)</sup>また，パンの構成成分であるグルテンに関して，肥後ら<sup>42)</sup>はグルテンゲル系での実験において，伝熱加熱に比べMW加熱ではゲルからのタンパクの溶媒による抽出率が高くなることを報告している。そして，上記報告の内のデンプンの挙動に主に注目し，肥後ら<sup>39)</sup>は，MW加熱後のパンの硬化現象について，MW加熱による急激なデンプンの糊化，溶出，ゾル化その後の溶出，糊化デンプンの急激なゲル化挙動に基づくMW加熱パンの硬化過程のモデルを提出している。

### 3. パンの抗菌剤に関する既往の研究

パンは，そのpHは5.5前後，水分含量は約40%と低いにも関わらず水分活性は0.94~0.98と高い。また，焼き上げ直後は，生地中の炭酸ガスの膨張によってスポンジ状になっており，内相における酸素分圧は低いと考えられる。しかしながら，パンの変敗は主としてカビによる外観的な変敗と内相におけるBacillus属細菌を主原因菌とするロープと称する腐敗である。変敗を起こすカビは，山本<sup>43)</sup>によるとAspergillus，Penicillium，Rhizopusとしており，また，Seiler<sup>44)</sup>は以上の他にCladosporium，Mucor，Monilliaを挙げている。また，ロープの場合には，Bacillus属細菌の芽胞



が原料から混入し焼成時にも死滅せず製品中で発育することによるので、原因菌はB. subtilis及びB. fuscusとされている。<sup>43)</sup>

パンの抗菌剤としてよく使用されるものは、保存量として指定されているプロピオン酸（同カルシウム塩及び同ナトリウム塩）、pH調整剤の酢酸（同ナトリウム塩）である。これらの抗菌剤については、パンでのカビ発生抑制効果<sup>43)</sup>や各種食品の腐敗細菌に対する抗菌力等<sup>45), 46)</sup>がかなり詳細に検討されている。パンの抗菌剤として要求される特性としては、パンが酵母の発酵によって作成されるため、比較的酵母には作用しないでカビやローブ菌に有効に作用することである。プロピオン酸やその塩の抗菌性のパターンについて、霜ら<sup>47)</sup>はカビと細菌にはその作用が概して強く、酵母に対してはあまり強くないと報告している。また、酢酸やそのナトリウム塩について、栗本<sup>48)</sup>や山本ら<sup>49)</sup>はその作用はカビ、酵母、乳酸菌には弱いが乳酸菌以外の細菌には強い作用があることを報告している。



### 1. 3 本研究の目的と内容

本研究は、ボリュームが大きく、長期に安定的にソフトで劣化の少ないパンを作成するための機能性油脂開発につながる基本技術を確認するために行われたものである。具体的には、パンの保存中の老化、劣化について乳化剤、ショートニング、抗菌剤の添加効果の検討からそのメカニズムに関して研究したものである。以下に本論文の各章ごとの概要を示す。

第2章では、最もポピュラーなパンである食パンについて、パンの老化（硬さの変化）に対するショートニング、モノグリセリド（以下モノグリ）の効果についての検討から、老化に対するパンの主要成分であるグルテン、デンプンの関わりについて明らかにし、ショートニングは主にグルテンネットワークの細密化によるボリュームアップ、モノグリはデンプンの糊化抑制と糊化デンプンの老化抑制によって老化を抑制していることを明らかにした。

第3章では、2章の結果からパンの老化にデンプンが最も大きく関与していることを踏まえ、老化の現象を速度論的に解析するため老化に関する簡便な速度式を導き、その有効性を保存温度が種々変化する場合の老化のシミュレーションで確かめ、実験値と良く一致することを明らかにした。

第4章では、2章、3章の結果を踏まえ、パンの老化に対するショートニング、モノグリの抑制効果を食品化学的、速度論的に両面からより詳細に解析した。その結果、速度論的にはショートニングに老化抑制効果はほとんどなくモノグリのそれも速度定数を6割程度に下げるだけであり、老化抑制の主な効果はショートニング、モノグリともに老化の限界値（もうこれ以上老化しない状態まで老化させたときの値）の低下にあることを明らかにした。

第5章では、特異な物性変化（老化を含む）MW加熱後のパンについて、モノグリ添加、無添加のパン、デンプンゲル及びグルテンゲルを用い物性



変化とデンプン，グルテンの関わりとその物性変化機構について検討した．そして，パンの硬化には，デンプンのゾルからゲルへの変化，老化が主に関係しており，破断力の上昇にはデンプン，グルテンが同程度関与していることを明らかにした．

第6章では，2章で述べた老化の速度式をMW加熱パンに応用してMW加熱パンの速度論的な解析を行なった．その結果，MW加熱パンは速度論的にもその老化速度は大きくなり，その主な原因が水分蒸発に伴うパン中のデンプンゲルの老化速度の上昇にあることを明らかにした．

第7章では，パンの微生物による劣化を防止する方法として，抗菌剤として良く知られているポリリジンに注目し，そのアミノ基を種々の脂肪酸でアシル化した化合物についてパンでの抗菌性を検討した．そして，ポリリジンよりもそのアシル化化合物の方が抗菌活性が向上することを明らかにし，抗菌活性と脂肪酸鎖長，アシル化度の間の関係について考察した．



## 第2章 ストレート法食パンの老化に対する

### ショートニング及びモノグリ役割

#### 2.1 緒言

パンの老化については、既に述べたように大きく食品化学的なアプローチと速度論的なアプローチの二つが行われている。そして、後者の研究を行う場合には、食品化学的に老化のメカニズムがかなり解明されそれに基づいて現象を的確に表現したモデルを作成することが必須である。

一般にパンの老化に関する食品化学的検討は、既に述べたように解析手段が種々あり実験しやすいことから、パン中のデンプンとの関係で検討されているが<sup>13), 16), 50)</sup>、老化の現象はそれだけでは十分に説明できない面がある。例えば、保存中の水分移動、水分蒸発、保存温度等の影響<sup>26), 51)-55)</sup>やパン中のもう一つの主成分のグルテンネットワーク構造、デンプンとグルテンとの相互作用<sup>56)-59)</sup>についても検討する必要がある。しかしながら、一方で複雑な老化の現象を全てにおいて検討することは、物理的にも不可能である。

そこで、本章では、老化とデンプンとの関係を明確にする意味でデンプンの老化に大きな影響を与えることが知られているモノグリ<sup>60)</sup>に、老化とグルテンとの関わりを明らかにするためグルテンネットワークに大きな影響を与えることが知られているショートニングにそれぞれ注目した。そして、それらを種々の量添加したモデルパンを作成し、その解析から、パンの老化機構について検討した。また、老化の現象が複雑であることから、明確な解析を行うため、老化に影響する要因（水分蒸発、温度）については、パンを焼成後水分蒸発のない状態で一定温度で保存することによってその影響を除外した。さらに老化度を数値化する意味で老化の定義はパンクラムを一定条件で圧縮した時の最大応力の経時変化とし、グルテンネッ



トワーク状態を反映している内相については、より定量的、視覚的にとらえるため、パンの内相（気泡直径、膜厚）の画像解析、C r y o 技法による電子顕微鏡観察を行った。



## 2. 2 実験方法

### 1. 製パン配合及び製パン条件

製パン配合を表 1 に示す。なお、モノグリについては理研ビタミン製の商品名エマルジーMS（パルミチン酸モノグリ30%，ステアリン酸モノグリ70%）を使用し，65℃の水に対し同量のモノグリを添加し，15分間攪拌後冷却し $\alpha$ 結晶ゲル化したものをすべての実験に使用した。仕込み量は表1の配合で，小麦粉2kg仕込みで行った。また，表中の各原材料の添加量は，すべて小麦粉に対するパーセントで示し，モノグリについては，添加ゲル中のモノグリ量（対小麦粉）を表示した。製パンについては，表2に示す製パン条件で発酵1.5時間のストレート法で製パンを行った。

### 2. パンの老化測定法

ブルマン型のパンを焼成後常温で1.5時間冷却した後，水分蒸発を極力防止するためビニール袋に入れて20℃で保存し，1，2及び3日目のパンの硬さを測定し，パンの老化を評価した。硬さは，パンを2cmにスライスし，このパンの中央部を5cm×5cmにカットして，山電製クリープメーター（RE-3305）を用い，圧縮スピード1mm/sで1cmまで圧縮した場合の単位面積（cm<sup>2</sup>）当りの最大応力により測定した。なお，1試料についてパン5枚を測定し，その平均値を求め測定データとした。

### 3. 比容積の測定法



表1 製パン配合

原材料	配合量(%)	製造会社及び商品名
小麦粉(強力粉)	100	日清製粉(株) 曲馬
砂糖	5	台糖(株) 上白
食塩	2	ナカイ塩業(株)
ショートニング	0~10	鐘淵化学工業(株) スノーライト(乳化剤無)
液晶モノグリセリド	0~2	理研ビタミン(株) エマルジーMS
イースト	2.2	鐘淵化学工業(株) レッドイースト
イーストフード	0.1	鐘淵化学工業(株) カネプラスC
脱脂粉乳	2	雪印乳業(株)
水	69	

表2 製パン条件

製パン操作	条件
ミキシング	ショートニング、モノグリ以外の全原料をミキサーに入れ、低速1分、中速1分、高速5分更にショートニン、モノグリを加えて低速1分、中速1分、高速5分ミキシングする(捏上温度 $27^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ )。ミキサーは関東混合機製20Qミキサー(SS型78E)を使用した。
発酵	$30^{\circ}\text{C}$ 、90分
分割、丸目	ブルマン型の場合 生地量230gずつ手分割、丸目し、これを型に6個つめた。 ワンローフ型の場合 生地量400gずつ手分割、丸目をした。
ベンチタイム	$30^{\circ}\text{C}$ 、25分
成型	モルダーにて成型 藤沢製作所(31S型)を用い、圧延板条件としては、ブルマン型の場合は 上10mm、中5mm、下2.5mmとし、ワンローフ型の場合は 上8mm、中4mm、下2mmで行った。
ホイロ	温度 $40^{\circ}\text{C}$ 、湿度80%、ホイロ終点はブルマン型の場合は型以下1.5cm、ワンローフ型の場合は型以上1.5cmとした。ホイロは協同電熱製作所製マジックキャビネット(KM-62EX-C)を使用した。
焼成	$220^{\circ}\text{C}$ 、30分(ブルマン型の場合) $220^{\circ}\text{C}$ 、20分(ワンローフ型の場合) 窯はコトブキベーキングマシン製オープン(カメル)を使用した。



焼成後常温で1時間冷却したワンローフ型パン4個について、菜種置換法によりパンの体積を測定すると共にパンの重量を測定し、4個の平均値を求め測定データとした。

#### 4. グルテンゲルの調製法とゲルの硬さ測定法

##### (1) グルテンゲルの調製法

粉末グルテン（関東化学製）200g（ショートニング添加の場合は10g添加）に1%亜硫酸ナトリウム水溶液（亜硫酸ナトリウム，半井化学製）300mlを添加し，ホバート社製ホバートミキサー（モデルN-50）でリーフを用い低速3分，中速4分ミキシングを行い，捏上温度27℃前後に捏上げた．その後このグルテン生地400gをワンローフの型に入れ，製パンのワンローフの場合と同条件で焼成を行いグルテンゲルを作成した．焼成後1時間冷却後このゲルをビニール袋に入れ20℃で保存し，経時的にゲルの硬さを測定した．なお，亜硫酸ナトリウムを使用した理由は，未還元グルテンで均一のゲルを作成するのは困難なので，パン中のグルテンの状態とは異なるが，均一ゲルを作成するために添加した．

##### (2) グルテンゲルの硬さ測定法

焼成グルテンゲルをスライサーで2cmにスライスし，中央部を2cm×2cmにカットしクリープメーターを用いて圧縮スピード1mm/sで2mm圧縮し，その時の単位面積（cm<sup>2</sup>）当りの最大応力を測定することによってゲルの硬さを測定した．1試料について5個測定し，平均値を求め測定データとした．



## 5. デンプンゲルの調製法とゲルの硬さ測定法

### (1) デンプンゲルの調製法

小麦デンプン（半井化学製 水分13%）200 gに水200 ml及びショートニング10 gを添加し，ブラベンダー社製ドウコーダー（E型）を用い，95℃，100回転/minで25分間ミキシングし，このゲルを厚さ1.5 cmのシャーレに移し，20℃で保存し経時的にゲルの硬さを測定した．なお，ゲルからの水分蒸発を防止するためシャーレは密閉ビニール袋中で保存した．

### (2) デンプンゲルの硬さの測定法

上記のゲルを2 cm×2 cmにカットし，クリープメーターを用いて，15 mmの厚さのゲルを圧縮スピード1 mm/sで1 mm圧縮し，その時の単位面積（cm<sup>2</sup>）当りの最大応力を測定することによってゲルの硬さを測定した．1試料について5個測定し，平均値を求め測定データとした．

## 6. パンの内相（気泡直径，膜厚）の測定法

ニレコ製イメージプロセッサ（LUZEX IIIU）を用い，北村ら<sup>18)</sup>の方法を参考にして測定を行った．まず20℃で1日保存したパンを2 cmにスライスした．次に黒インクのスタンプパッド上にパンのクラムを押しつけ，パンの切断面（内相の壁に当たる部分）を着色した．その後40～70倍の倍率にしたテレビカメラを通してこのパンの内相をLUZEXに入力した．その後気泡直径については，パラメーターHEYWOOD，プログラムCIRCLEを使用して気泡の円相当直径を求めた．また，膜厚



については，パラメーター L A Y R D を用い，パンの内相の膜厚（内相の壁気泡膜に当たる部分の厚さ）を測定した．1 試料についてパン 4 枚測定し，その平均値を求め測定データとした．

#### 7. パン中のデンプンの糊化度の測定法

スライスしたプルマン型パンのクラムの一定量を取り，無水アルコールで 2 回，無水ジエチルエーテルで 1 回脱水後乾燥したサンプルを用い，貝沼ら<sup>6)1)</sup>の B A P 法によって測定した．

#### 8. パンの X 線回折法

糊化度測定と同様に脱水後乾燥したサンプルを更に 100 メッシュ以下に粉碎し，相対湿度 75 % のデシケーター内で調湿後，加圧成形して理学電機製 X 線回折装置 R D - 2 A 型で測定した．ターゲット C u （モノクロメーターあり），電圧 40 k V，電流 30 m A，ステップ幅 2 / 100°，プレセットタイム 0 秒，発散スリット 1°，受光スリット 0.6 m m の条件を用いた．また，データは，スミージングプログラムでスミージング処理した．

#### 9. パンの電子顕微鏡による観察法

日立製作所製走査型電子顕微鏡（S - 570）を用いて C r y o 技法により行った．まず，液体窒素で急速凍結した試料を鏡体内で切断し，切断面の氷の昇華，即ちエッチング処理した後，金蒸着し電子顕微鏡（以下電顕）観察を行った．



## 2. 3 実験結果及び考察

### 1. パンの老化に対するショートニング及びモノグリの効果

ショートニング，モノグリ単独，それらを併用した場合のパンの老化抑制効果がどの程度であるかを明らかにするために，それらを単独，併用添加した場合のパンの老化について検討した．図1はその結果である．これより，Rogersら<sup>17)</sup>の報告やその他多数の報告で述べられている通り，ショートニング，モノグリ単独でもかなり効果があり，ショートニング5%，モノグリ1%の併用添加でパンの老化をほぼ抑制できることが判った．

### 2. パンの老化に対するショートニングの役割

パンの老化に対するショートニングの役割を明らかにするためモノグリ無添加でショートニングの添加量を0，2.5，5及び10%として製パンを行い，パンの老化と内相，比容積について検討した．図2に老化の測定データを示すが，ショートニング添加によって老化がかなり抑制されるが，ショートニングを2.5%以上添加してもそれ以上ほとんど効果のないことが判った．図3に内相，比容積の測定結果を示した．これより，ショートニングの添加によって気泡直径と膜厚の平均値は小さくなっており内相が細かく，膜が薄くなり比容積が大きくなることが判った．この結果は，一般に内相の良好なパンは比容積が大きくなると言われていることから，Axfordら<sup>26)</sup>によるパンの比容積と老化速度には負の相関があるという報告とも一致する結果であると考えられる．

図4には，小麦デンプンゲルとグルテンゲルの保存中の硬さの経時変化に対するショートニング添加の効果を示す．糊化した小麦デンプンの老化はショートニング添加によって抑制できないことが判った．この結果は，



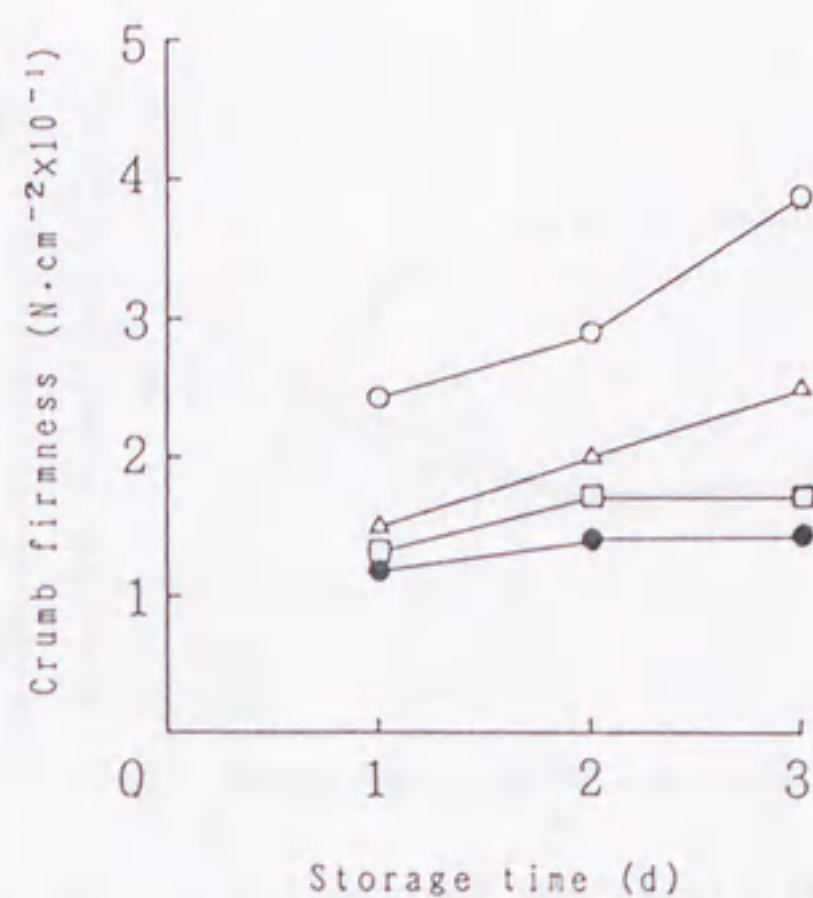


図1 パンの老化に対するショートニング, モノグリの効果

- : 対照 (ショートニング, モノグリなし)
- △: ショートニング 5 %
- : モノグリ 1 % のみ
- : ショートニング 5 %, モノグリ 1 %

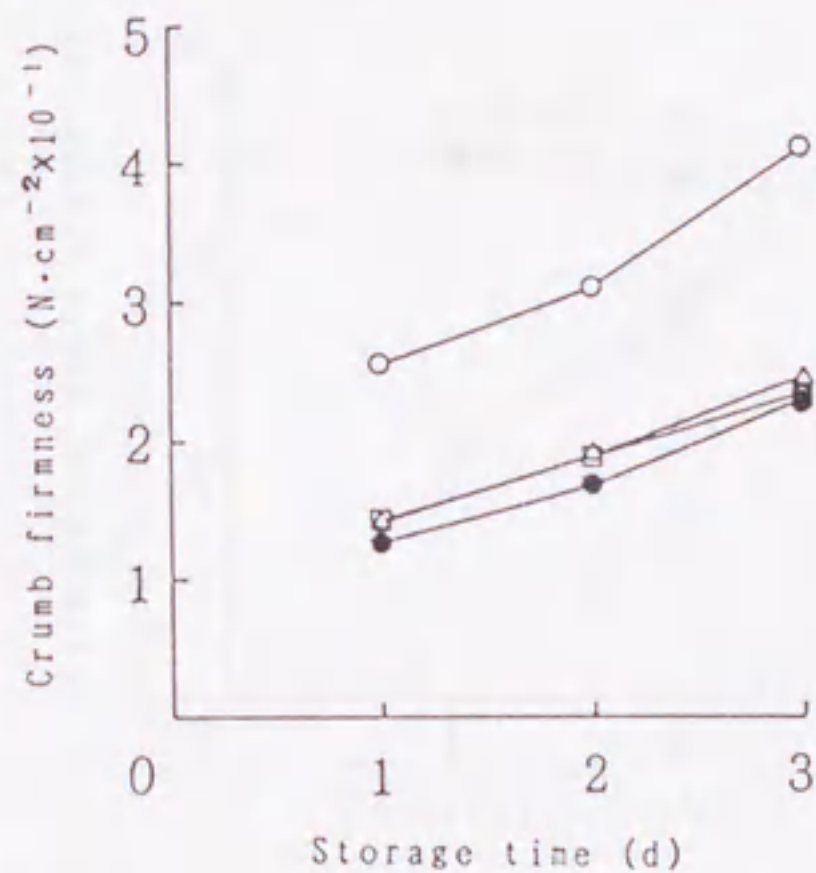


図2 パンの老化に対するショートニング添加の効果

- : ショートニング 0 % (対照)
- △: ショートニング 2.5 %
- : ショートニング 5 %
- : ショートニング 10 %



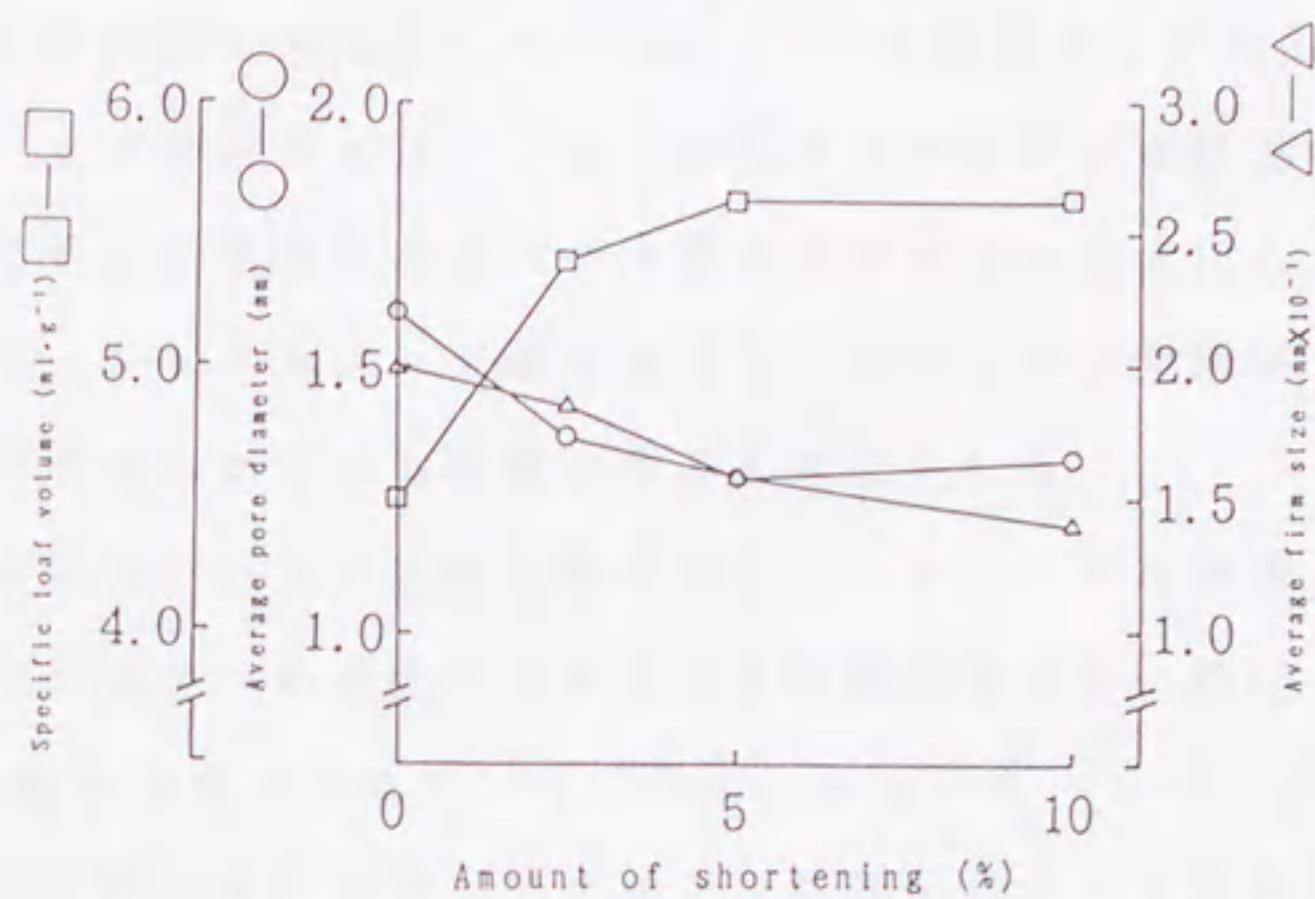


図3 ショートニング添加量と内相，比容積の関係

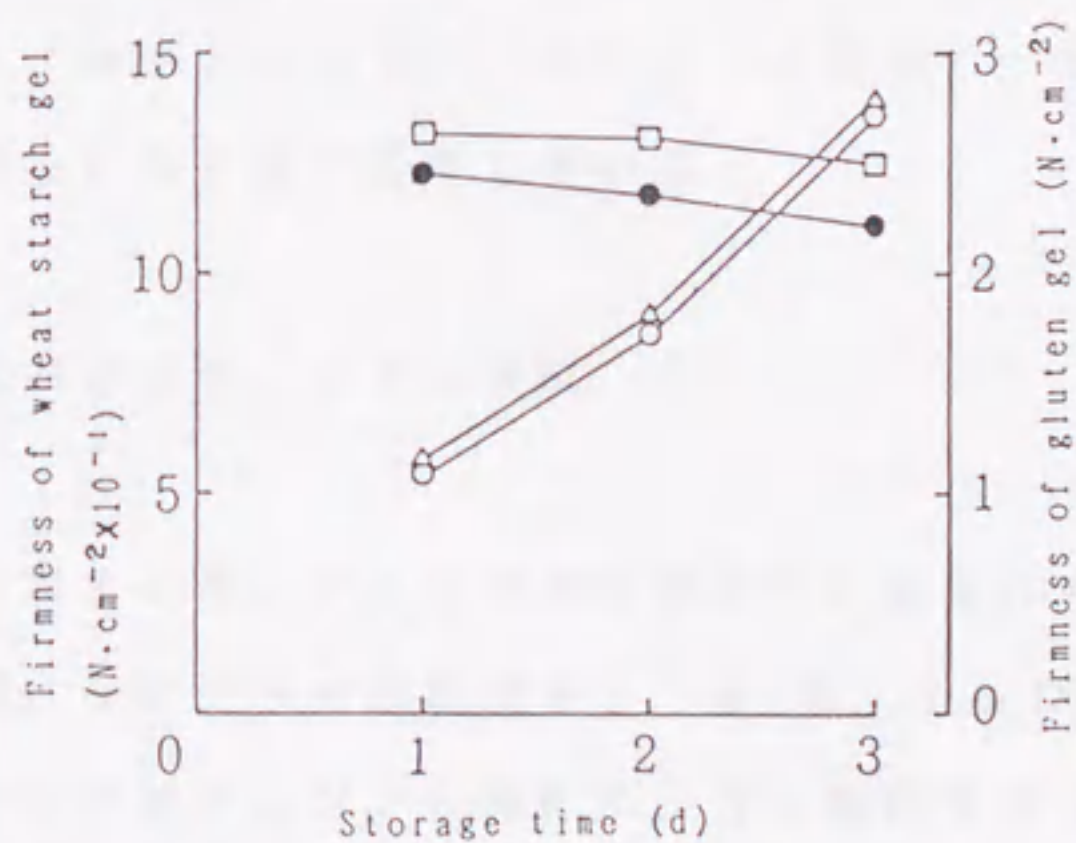


図4 小麦デンプンゲルとグルテンゲルの老化に対するショートニングの効果

- ：対照（小麦デンプンゲル）
- △：ショートニング5%添加（小麦デンプンゲル）
- ：対照（グルテンゲル）
- ：ショートニング5%添加（グルテンゲル）



保存中のパン中のアミロペクチンの老化吸熱ピークの変化がショートニングの添加には無関係であるというRogersら<sup>17)</sup>の結果とも矛盾しない結果である。一方、グルテンゲルはパン中に存在するグルテンの状態とは異なるが、少なくともこの様なグルテンゲル系ではグルテンは老化しないと考えられる。また、ショートニング添加は老化にはほとんど無関係で、グルテンゲルを若干やわらかくする効果があると考えられる。

以上の結果から、パンの老化に対するショートニングの効果は、パン中のデンプンやグルテンの老化にはほとんど無関係であり、納庄ら<sup>62)</sup>やRogersら<sup>17)</sup>の報告で述べられているように、ショートニングが小麦粉中の極性脂質（一種の乳化剤）を介してグルテンに作用し、パン生地中のグルテンネットワークを高密度にし、気泡直径が小さく膜厚の薄い内相良好なパンとし、その結果として、老化が抑制されると考えられる。このショートニングのグルテンへの作用機構について、納庄ら<sup>62)</sup>はグルテンゲルの電子顕微鏡写真（以下電顕写真）のデータをもとに乳化剤とショートニング添加系でのパン生地のグルテンネットワークモデルを提出し、生地中でのショートニングの役割をわかり易く説明している。

### 3. パンの老化に対するモノグリ役割

パンの老化抑制に対するモノグリ役割を明らかにするために、ショートニングは添加せず、モノグリ添加量を0、0.5、1及び2%として製パン実験を行い、パン中のデンプンの糊化に注目し検討を行った。図5はモノグリを添加したパンの老化の測定データで、モノグリ添加によってパンの老化が遅くなることが判った。図6はこのパンのデンプンの糊化度の経時変化を測定した結果である。これより、モノグリ添加量の増加に従ってデンプンの糊化が抑制され、その経時変化も少なくなることが判った。また、パン中のデンプンの糊化度の経時変化とパンの老化（硬さ）の



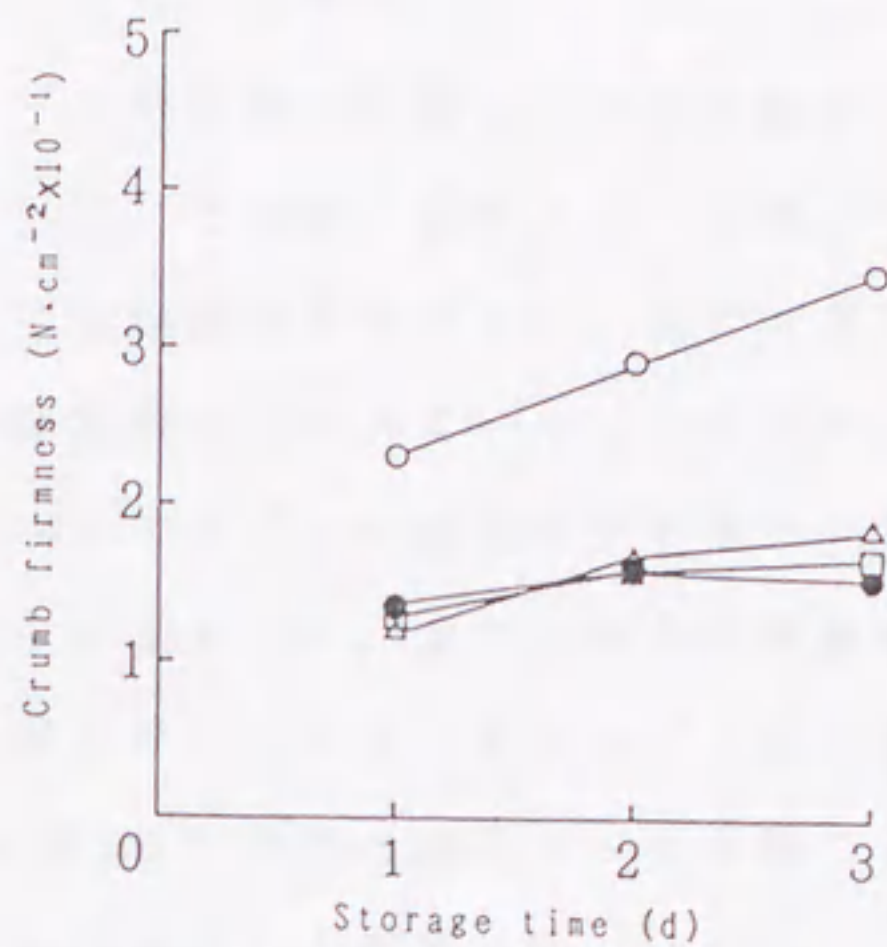


図5 パンの老化に対するモノグリ効果

- : モノグリ 0% (対照)
- △: モノグリ 0.5%
- : モノグリ 1%
- : モノグリ 2%

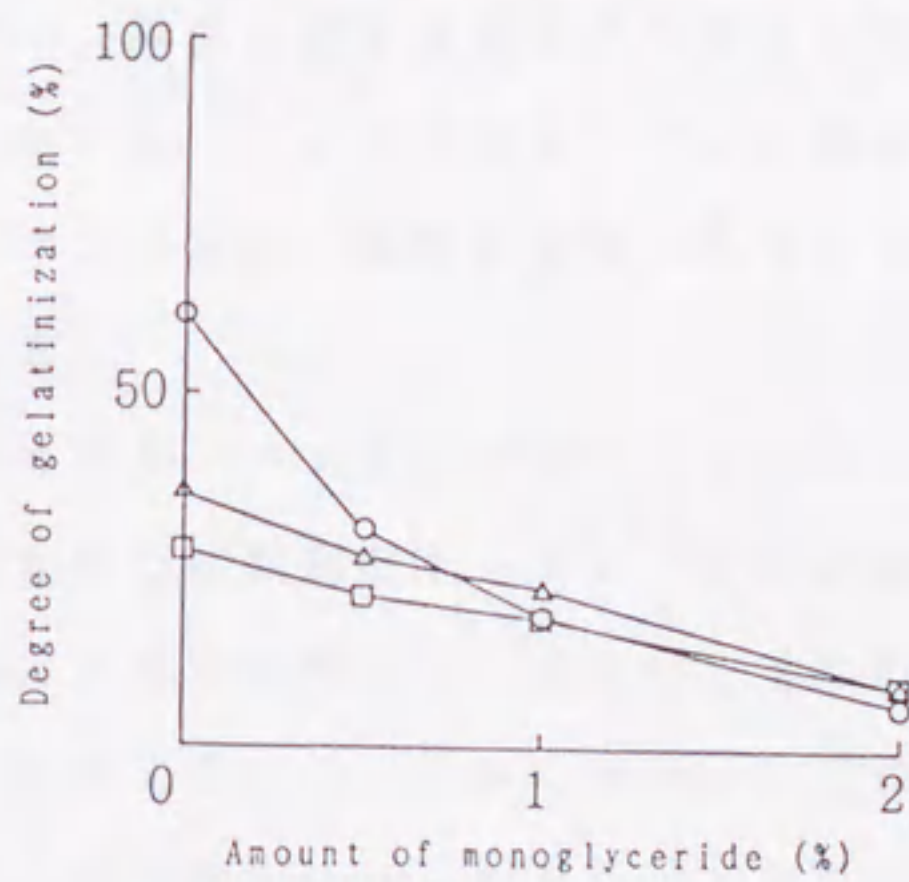


図6 モノグリ添加量とパン中のデンプンの糊化度の関係

- : 保存 0 日目
- △: 保存 1 日目
- : 保存 3 日目



経時変化には相関があると考えられる。

図7, 8は、モノグリ無添加（対照）と2%添加のパンのX線回折結果と電顕写真（保存1日目）である。図7より、対照、モノグリ2%添加区どちらのパンにおいても焼成直後のパンは、生デンプン特有のピークを示さず、生デンプンの結晶性は失われていることが判った。また、対照のパンでは、保存1日目からデンプンの老化を示す $\beta$ デンプンに特有の $2\theta$ ,  $17^\circ$ 付近の回折ピークが認められ、また、その経時変化が大きいのに対し、モノグリ2%添加区では、モノグリとデンプンとの複合体の存在を示す $2\theta$ ,  $12.5^\circ$ ,  $20.0^\circ$ 付近に回折ピークを持つV図形が観察され、経時でその変化がほとんどないことが判った。

また、図8の電顕写真の結果から、対照のパンでは、デンプン粒らしいものがかすかに見える程度で全体にのっぺりした状態であるのに対し、2%モノグリ添加区では、デンプンの溶出、糊化抑制のためと考えられる粒の形を残したデンプン（球状に見えるのがデンプンと考えられる。）が多数観察される。これからも、モノグリによりパンの焼成時のデンプン粒の破壊、粒からのデンプンの溶出、糊化が抑制されていることが視覚的に裏付けられたと考えられる。

以上の結果をまとめると、パン中のデンプンへのモノグリの作用は、第一に糊化度の測定結果及び電顕観察からデンプン粒の破壊、糊化の抑制であり、第二にX線回折の測定結果より、従来から言われている糊化デンプンの老化抑制であると考えられる。しかしながら、X線回折の測定結果より、0日目の2%モノグリ添加のパンにおいて、生デンプン特有のピークが観察されないことから、モノグリによるデンプン粒の破壊、糊化抑制は、デンプンの生の状態の結晶性は消失するが、かなりのデンプンを粒内にとどめBAP法による酵素作用を受けない未糊化の状態にする効果であると考えられる。つまり、モノグリの効果は、デンプンの糊化を抑制するとともに糊化したデンプンの老化も抑制する。Schoch<sup>60)</sup>の報告から、パンの老



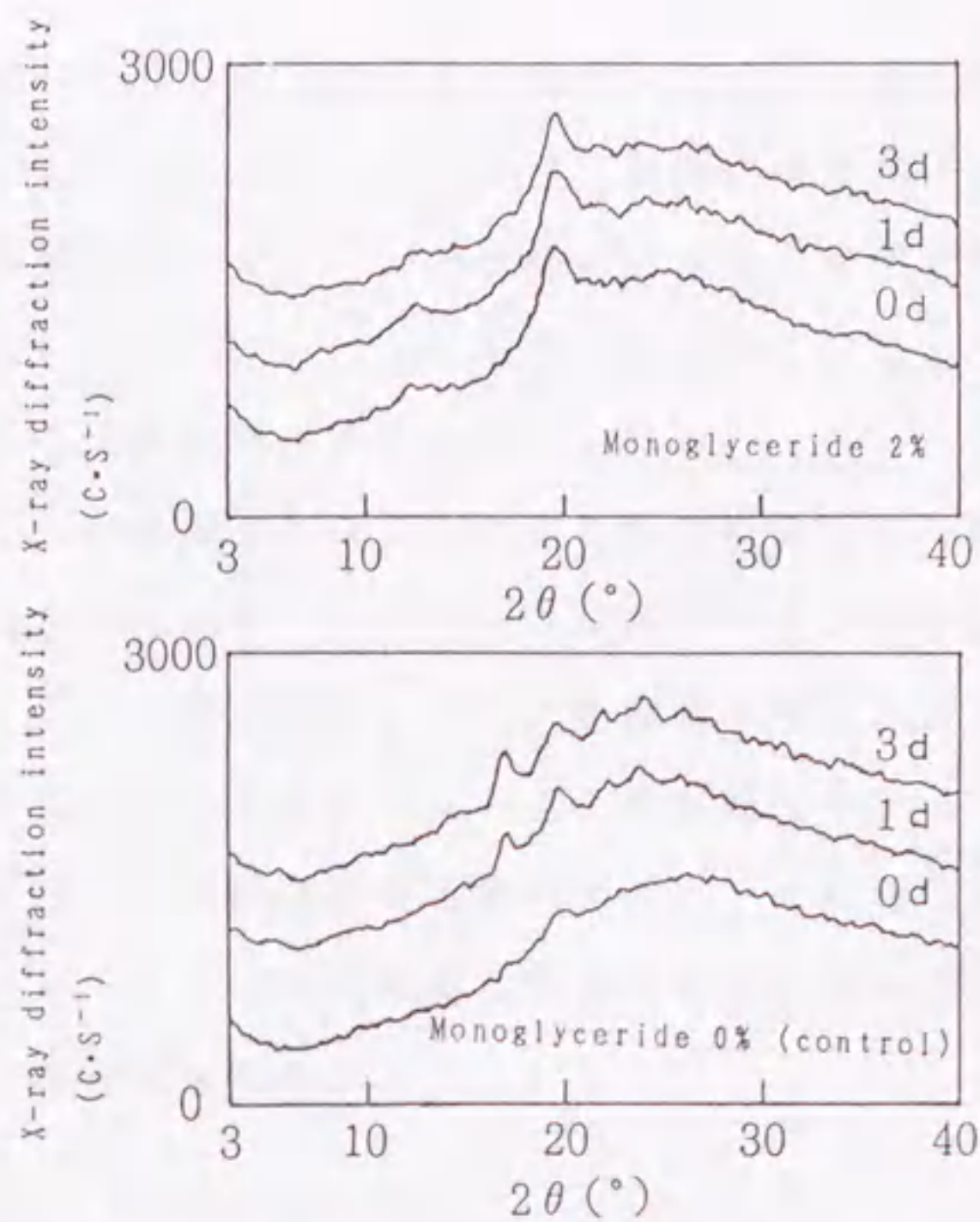


図7 モノグリ0% (対照), モノグリ2%添加パンのX線回折結果

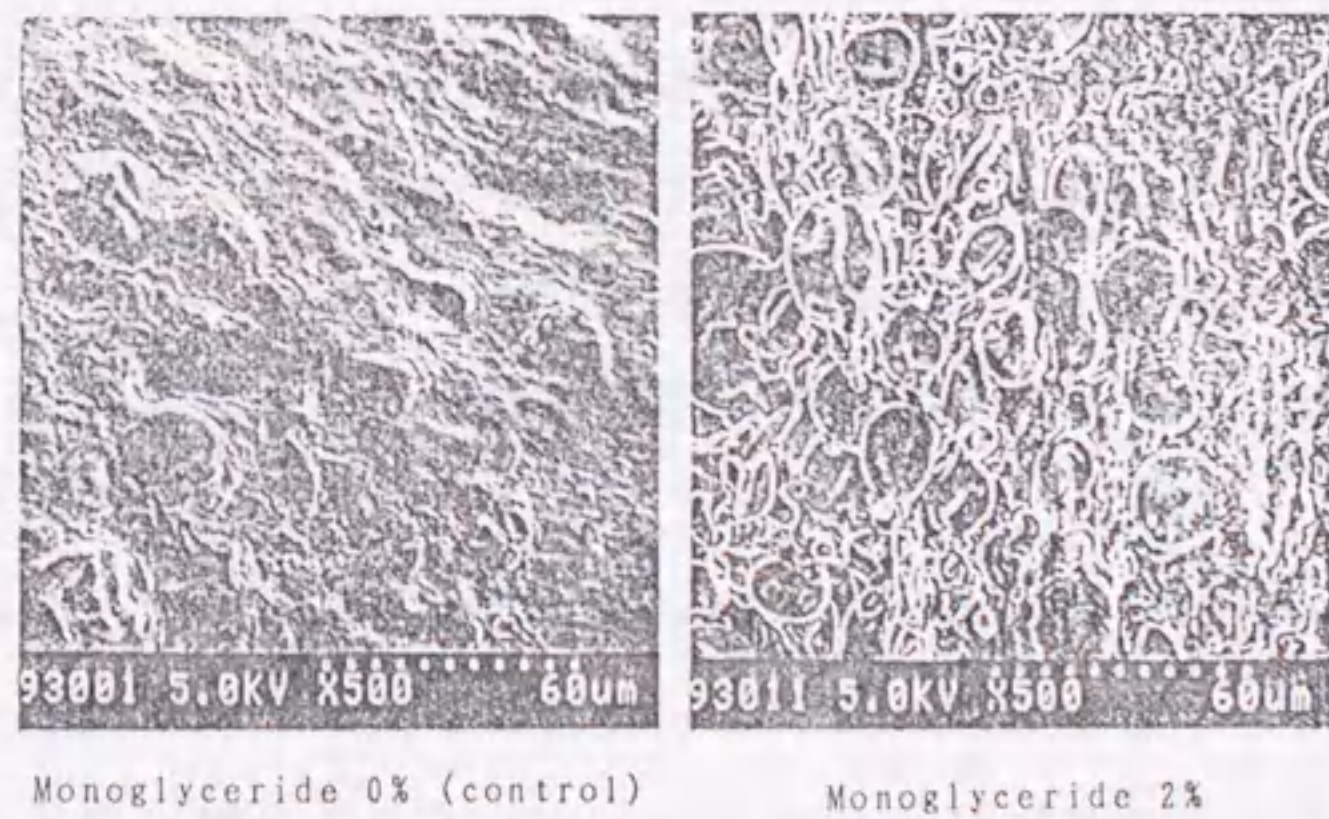


図8 モノグリ0% (対照), モノグリ2%添加パンの電顕写真



化には溶出糊化したデンプンが大きく関係していると言われていることから、溶出せずに粒内にあるデンプンはパンの老化に無関係と考えれば、上記モノグリの効果によってパン中の老化に関係する糊化デンプンが減少し、また、溶出糊化したデンプンの老化も抑制されることによってモノグリの大きな老化抑制効果が発揮されると考えられる。

図9はモノグリを使用したパンの内相と比容積の測定結果である。これより、モノグリ添加により、ショートニングの効果とほぼ同程度気泡直径、膜厚の値が小さくなりその結果として、比容積も増大することが判った。

以上の結果から、モノグリのパンの老化抑制効果は、一つには、パン中のデンプンに作用しその糊化抑制と糊化デンプンの老化抑制効果であり、もう一つは、ショートニングの効果とほぼ同等の内相の向上、比容積増大の効果である、と考えられる。

#### 4. 老化抑制の機構

パンの老化に関するショートニング、モノグリの効果についての結果から、パンの老化についてその機構は次のように考えられる。

(1) 生地中のグルテンに直接モノグリ、乳化剤を介してショートニングが作用し、グルテンネットワークを高密度にする。その結果として比容積が増大し、気泡直径が小さく膜厚の薄い内相良好のパンとなり、老化が遅いパンの構造となる。

(2) 主にモノグリの効果によりパン中のデンプンの糊化抑制、糊化デンプンの老化抑制が起こり、その結果としてパン中の老化する糊化デンプン量の減少とともに糊化デンプンの $\beta$ 化(結晶化)が抑制される。

以上二つの効果が一定量以上のショートニング、モノグリの併用添加で効果的に発揮され、水分蒸発のない本研究の条件下で老化の非常に抑制されたパンができたと考えられる。本研究では、老化抑制機構の検討を主眼



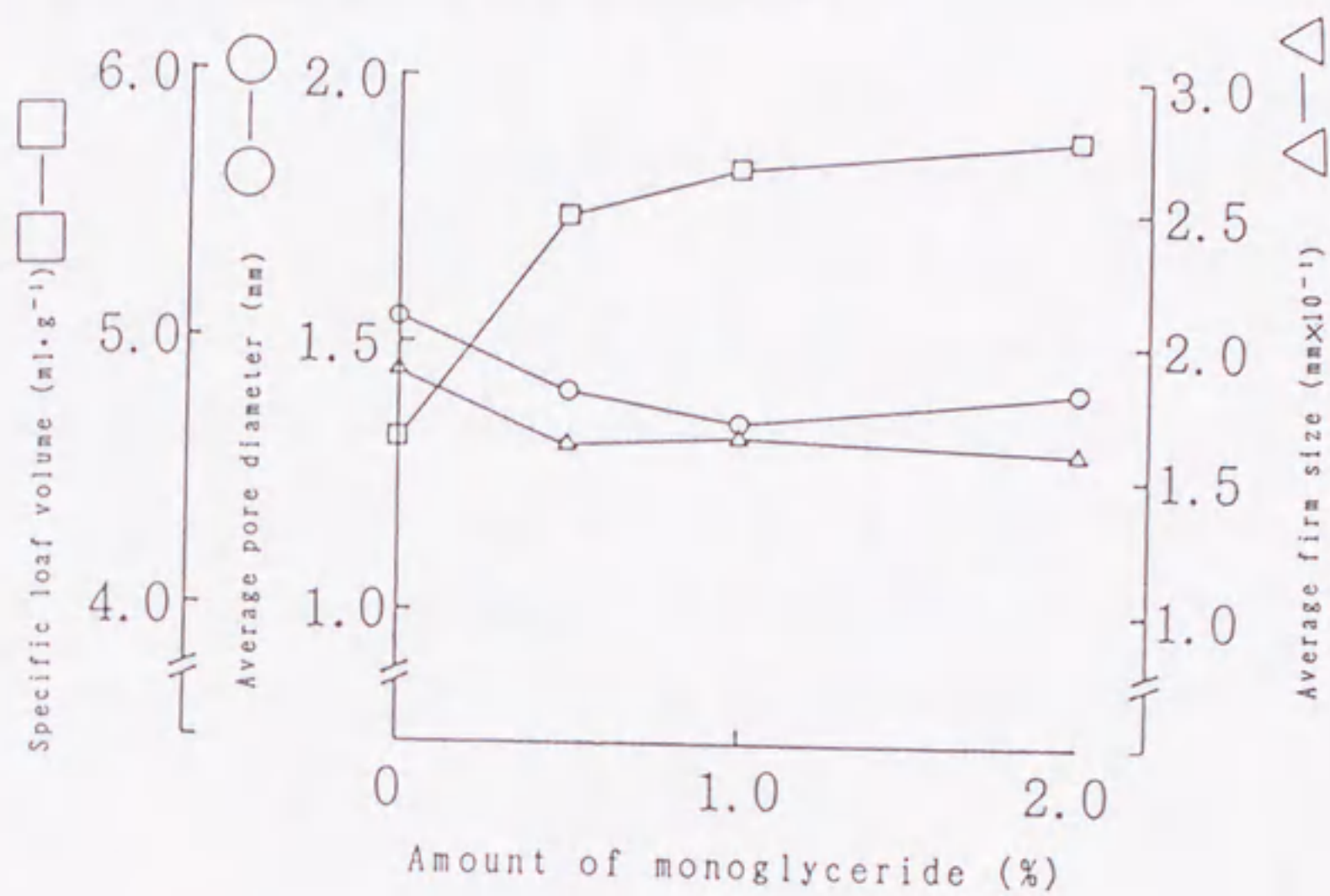


図9 モノグリ添加量と内相，比容積の関係



に研究を進めたため、ここで作成した老化の抑制されたパンは、風味、食感等から商品性という意味ではまだ不十分である。この点については、本研究で判った老化機構の知見を生かし、ショートニング、モノグリ以外の乳化剤、酵素等の素材、パンの製法の検討を通して、商品性があり且つ老化の遅いパンが開発できると考えられる。



## 2. 4 結 論

一定条件で製パンしたストレート法食パンについて、水分蒸発のない系で一定温度で保存した場合のパンの老化（硬さ）の経時変化について、ショートニング、乳化剤（モノグリ）の役割と老化機構について検討した結果、以下のことが判明した。

（１）ショートニングの老化抑制効果は、納庄ら<sup>62)</sup>やRogersら<sup>17)</sup>が報告しているように、ショートニングが主に生地中の乳化剤を介してグルテンに作用しグルテンネットワークを高密度化し、結果として内相良好で比容積大の老化の遅いパン構造にすることである。

（２）モノグリの効果は、ショートニングと同様の効果と共に、パン中のデンプンの糊化抑制と糊化デンプンの老化抑制である。

以上二つの効果により、パンの老化が非常に抑制できることが判明した。



### 第3章 ストレート法食パンの老化に関する簡易モデル

#### 3. 1 緒言

ストレート法食パンの老化に関してそのメカニズム解明を目的として、前章で食品化学的に検討を行った結果、老化にはデンプンの寄与が大きく、特にデンプンの膨潤、糊化状態がパンの老化に大きく影響することが明らかとなった。しかしながら、前章のようなアプローチでは、十分定量的に老化の動的挙動を解析することはできない。

そこで、本章では、前章で作成したパンの内代表的なショートニング添加パン（対照）とそれにさらにモノグリ1%添加したパンについて、老化モデル式を作成し、老化の速度論的な検討を行った。モデル式はパン中のデンプンの老化度に基づいて作成されたCornfordら<sup>21)</sup>の式を基礎に、5℃～40℃の範囲の保存温度での老化の速度定数（以下これを老化速度定数と記す。）を決定し、そのデータから保存温度の関数としてのパンの老化速度式を導いた。そして、それを用い、上記のモデルパンの老化の速度論的な検討を行うと共にこのモデルの有効性を温度を変化させたパンの老化実験により確認した。



### 3. 2 パンの老化速度式

Cornfordら<sup>21)</sup>は、パンの老化がパン中のデンプンの結晶化によって起こり、この結晶化度とクラムの弾性率が比例すると仮定して老化の速度式として以下の式を提出している。

$$\ln \frac{E_L - E_0}{E_L - E_t} = k t \quad \text{--- (1)}$$

ここで、 $E_t$ 、 $E_0$ はそれぞれ  $t$ 、 $0$  日後のクラムの弾性率であり、 $E_L$ は低温で長時間（ $4.7^\circ\text{C}$ 、 $10$  日）保存した場合の弾性率、つまり弾性率の限界値である。 $k$  は老化速度定数、 $t$  は保存日数である。この式から、保存日数  $t$  に対して式（1）の左辺の値をプロットすることによって簡単に老化速度定数を決定することができる。なお、Cornfordら<sup>21)</sup>は、老化をクラムを  $50\%$  変形したときの弾性率で測定しているが、パンの老化は硬さで表現することが多いので、本報告では弾性率と比例関係にある実験方法のところで示す  $50\%$  変形時のパンの硬さの値により解析を行った。



### 3. 3 実験方法

#### 1. 製パン配合及び製パン条件

製パン配合、製パン条件、モノグリ $\alpha$ 結晶ゲルの調製については2.2の方法に準じて行った。ただし、製パンはプルマン型のみについて行い、製パン水準はショートニング5%添加の対照、それに更にモノグリ1%を添加したもの（以下モノグリ添加パン）2水準について行った。また、パンの腐敗防止のため対小麦粉当り0.2%のプロピオン酸カルシウムを添加した。また、焼成後のパンは20℃で3時間保存し、十分冷却後測定に供した。

#### 2. パンの老化測定法

パンの硬さ測定は、2.2の方法に準じて行った。ただし、パンは焼成後20℃で3時間保存し、その時点を保存0日とし、0日の測定終了後パンを密閉ビニール袋中に入れ5, 10, 20, 30, 40℃の各温度で保存し約1, 2, 3, 4, 5日で測定を行った。また、パンの硬さ測定に際して、各種温度で保存されたパンはスライスし、5cm×5cmにカット後、ビニール袋中で20℃で2時間温調後測定を行った。なお、パンの老化の限界値は、Axfordら<sup>26)</sup>と同条件（4.7℃, 10日）で保存したパンを用いて求めた。また、2.2で定義した老化と老化速度定数で表される老化を区別するため後者を以後老化速度と表現する。



### 3. 4 結果及び考察

#### 1. 各種温度でのパンの老化と老化速度定数の決定

対照, モノグリ添加パンの各種保存温度でのパンの老化の結果をそれぞれ図10, 11に示す. これより, 対照のパンとモノグリ添加パンでは老化に大きな差があり, 特に老化の限界値が対照が  $5.37 \times 10^{-1} (\text{N/cm}^2)$  に対し, モノグリ添加パンが  $2.48 \times 10^{-1} (\text{N/cm}^2)$  と大きく異なっていた. また, どちらのパンも保存温度が低くなると老化が急激に速くなることがわかる.

図12は図10の対照のパンの老化の結果を保存日数 ( $t$ ) に対して  $\ln \{ (F_L - F_0) / (F_L - F_t) \}$  をプロットした結果である.  $F_L$ ,  $F_0$ ,  $F_t$  はそれぞれ低温長期保存, 0,  $t$  日後のクラムの硬さである. 図中の数値は各温度のプロットから最小二乗法によってもとめた回帰直線の傾きから求めた各温度でのパンの老化速度定数である. なお, モノグリ添加パンについては結果は示さないが同様の方法によって各温度での老化速度定数を決定した.

図13は対照, モノグリ添加パンの保存温度に対する老化速度定数の関係を示したものである. これより, 老化速度定数は対照のパンが保存温度が高い場合にモノグリ添加パンに比べやや高い値を示し, 保存温度の上昇とともに急激に低下することがわかる. 一般に, 物質の結晶化速度は, 過冷却度の関数として表わすことができる.<sup>63)</sup>これがパン中のデンプンの結晶化にも適用できると仮定して図13の結果を整理すると, パンの老化速度定数は過冷却度の3乗にほぼ比例し, 式(2)で表現できることが判った.

$$k = A (\theta_m - \theta)^3 \text{ ----- (2)}$$



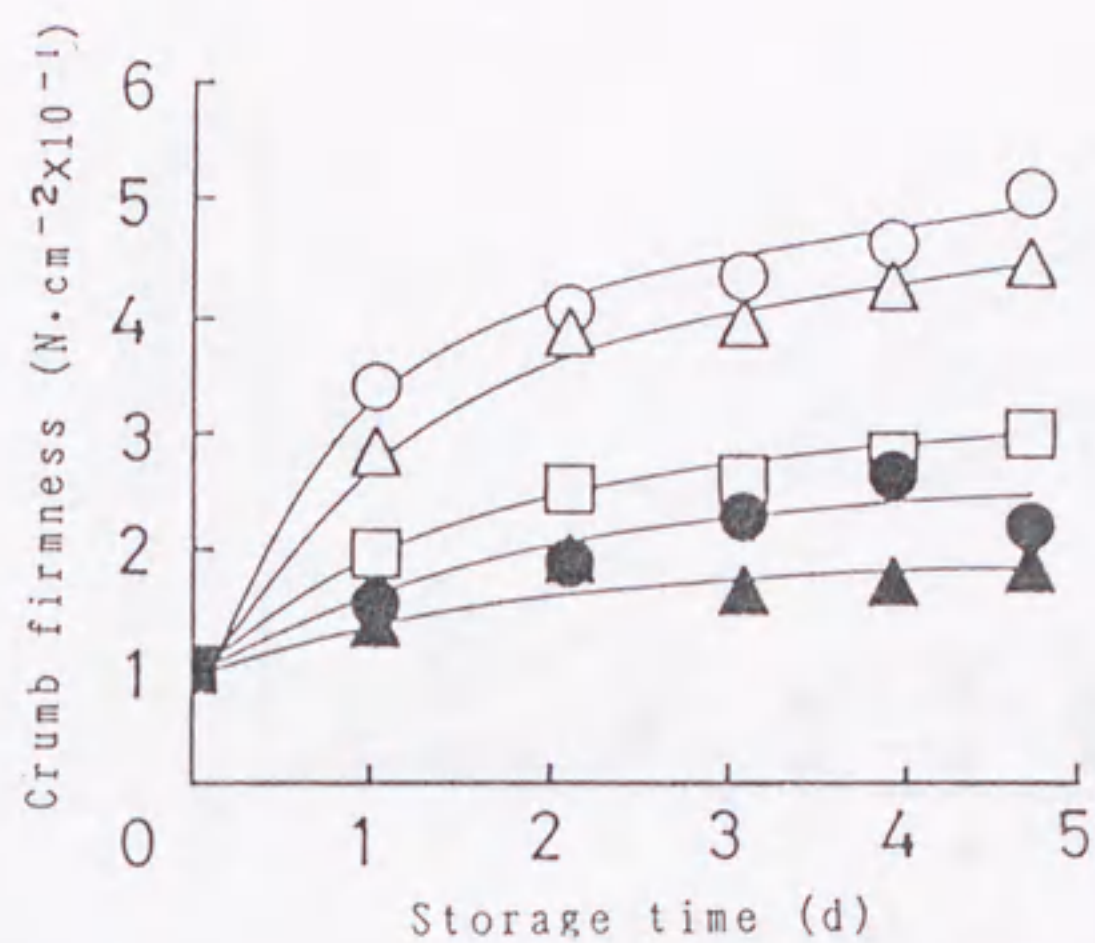


図 1 0 パンの老化と保存温度の関係 (対照)

○: 5 °C      △: 10 °C      □: 20 °C  
●: 30 °C      ▲: 40 °C

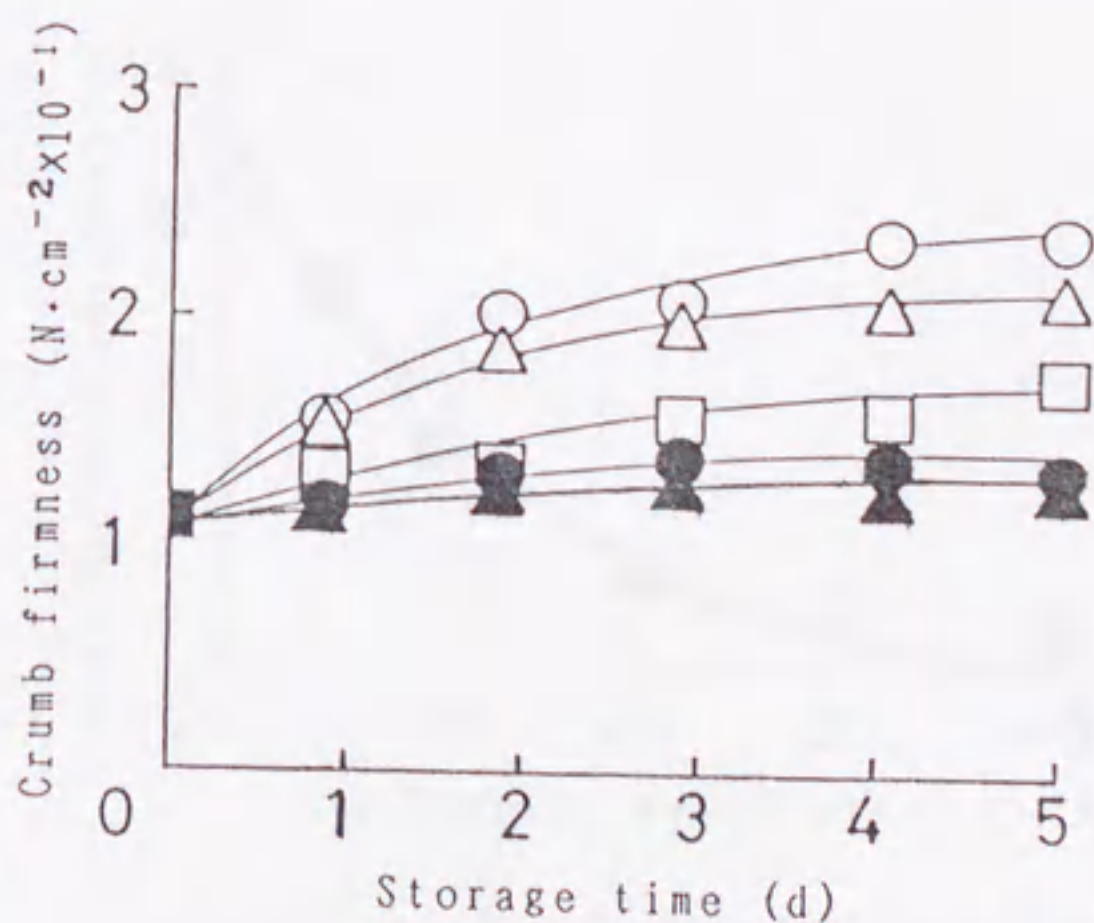


図 1 1 パンの老化と保存温度の関係 (モノグリ添加パン)

記号は図 1 0 と同じ.



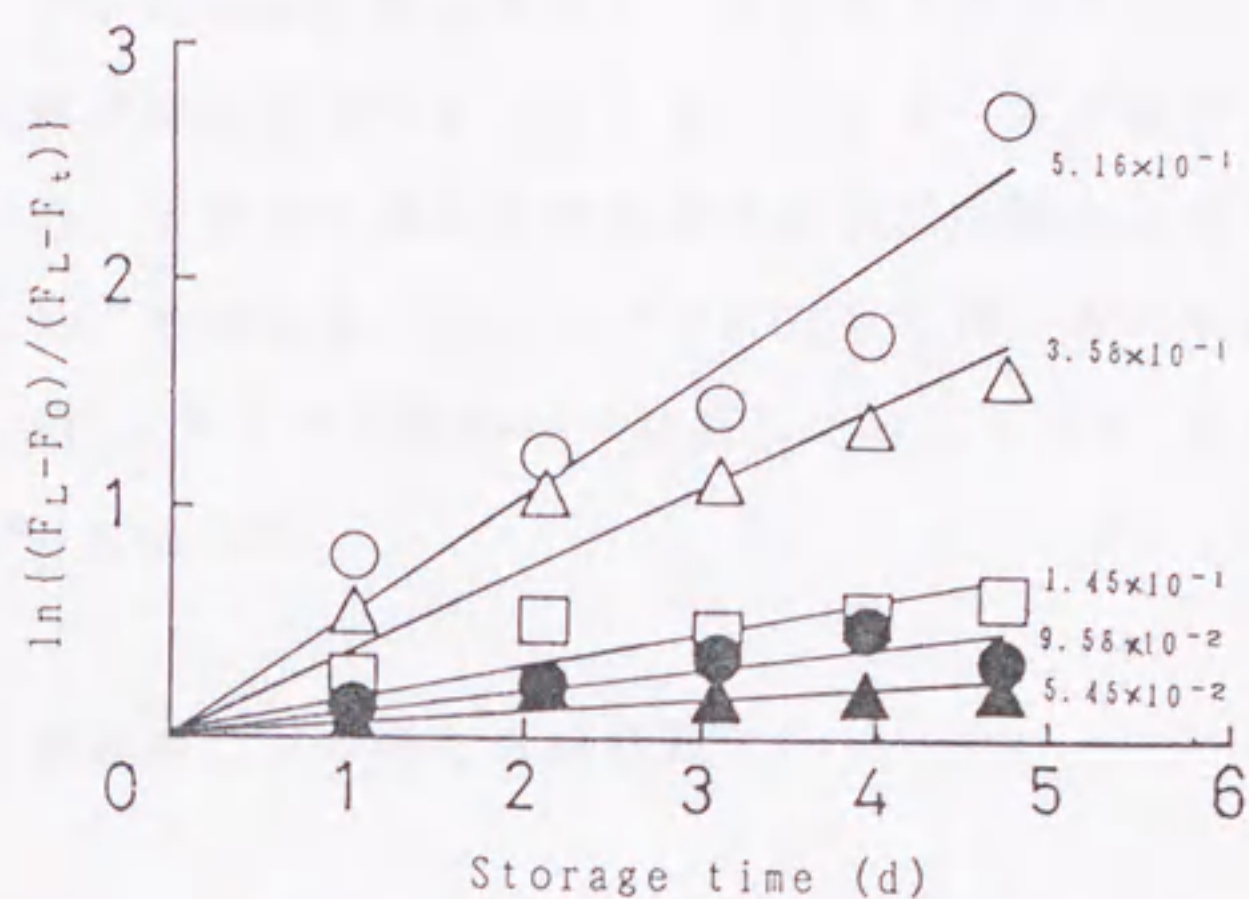


図 1 2  $\ln((F_L - F_0)/(F_L - F_t))$  と保存温度の関係

記号は図 1 0 と同じ.

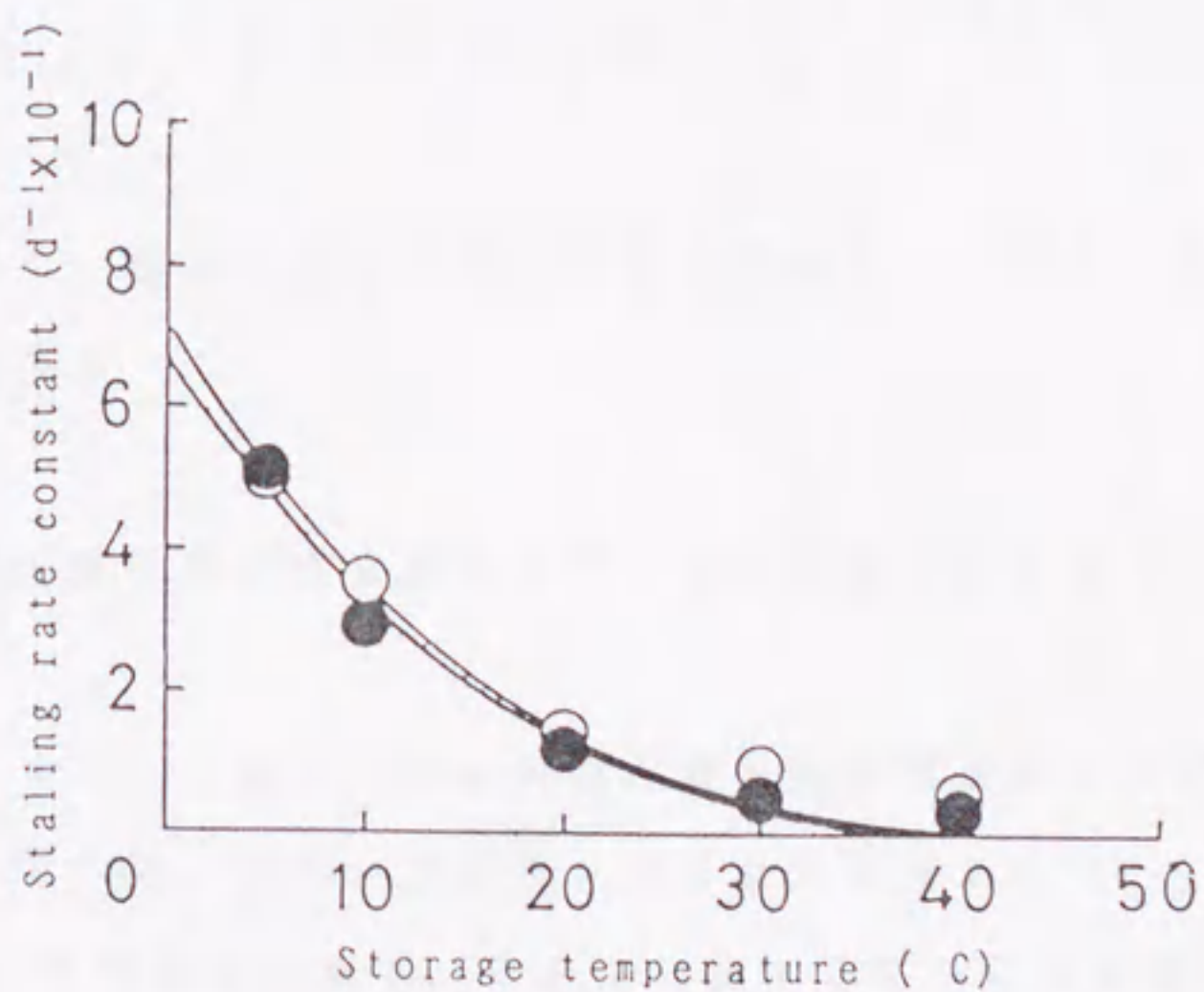


図 1 3 老化速度定数と保存温度の関係

- : 対照
- : モノグリ 1 %

曲線は式 (2) による計算結果



ここで、 $k$  は老化速度定数、 $A$  は比例定数 ( $1 / d \cdot ^\circ\text{C}^3$ )、 $\theta_m$  は老化停止温度 (デンプンの結晶化停止温度)、 $\theta$  は保存温度である。 $\theta_m$  の値は小麦デンプンの糊化開始温度  $48^\circ\text{C}$  とした。<sup>64)</sup> また、 $A$  の値は  $(\theta_m - \theta)^3$  に対する  $k$  について原点を通る回帰直線を最小二乗法により求めることによって決定した。その結果、対照のパンに対しては、 $A = 6.55 \times 10^{-6}$  ( $1 / d \cdot ^\circ\text{C}^3$ )、モノグリ添加パンに対しては、 $A = 6.14 \times 10^{-6}$  ( $1 / d \cdot ^\circ\text{C}^3$ ) であった。

## 2. 温度の関数としての老化の速度式

式 (1) の老化の速度式、式 (2) の保存温度に対する  $k$  の関係式より、温度が急激に変化した場合に遅れなしで新たな  $k$  の値で老化が進行すると仮定すると保存  $t$  時間後のパンの老化は以下の式で表わされる。

$$F_t = - (F_L - F_0) e^{-A(\theta_m - \theta)^3 t} + F_L \quad \text{--- (3)}$$

この式により、種々の温度に保存された場合のパンの老化度を簡単に求めることができる。

## 3. 保存温度を変化させた時のパンの老化のシミュレーション

図 14, 15, 16 にパンの保存温度を約 2 日後ステップアップ ( $10^\circ\text{C}$  から  $30^\circ\text{C}$  へ)、ステップダウン ( $30^\circ\text{C}$  から  $10^\circ\text{C}$  へ) させた場合、1 日後に  $30^\circ\text{C}$  から  $10^\circ\text{C}$ 、その 1 日後  $10^\circ\text{C}$  から  $30^\circ\text{C}$  へと 2 日の間隔でサイクル的に変化を繰り返した場合の対照、モノグリ添加パンの老化について、式 (3) によるシミュレーション結果と実際の測定値を示す。これより、シミュレーション結果と測定値はかなりよく一致し本式により急



激に温度変化がある場合のパンの老化をシミュレーションできることがわかる。

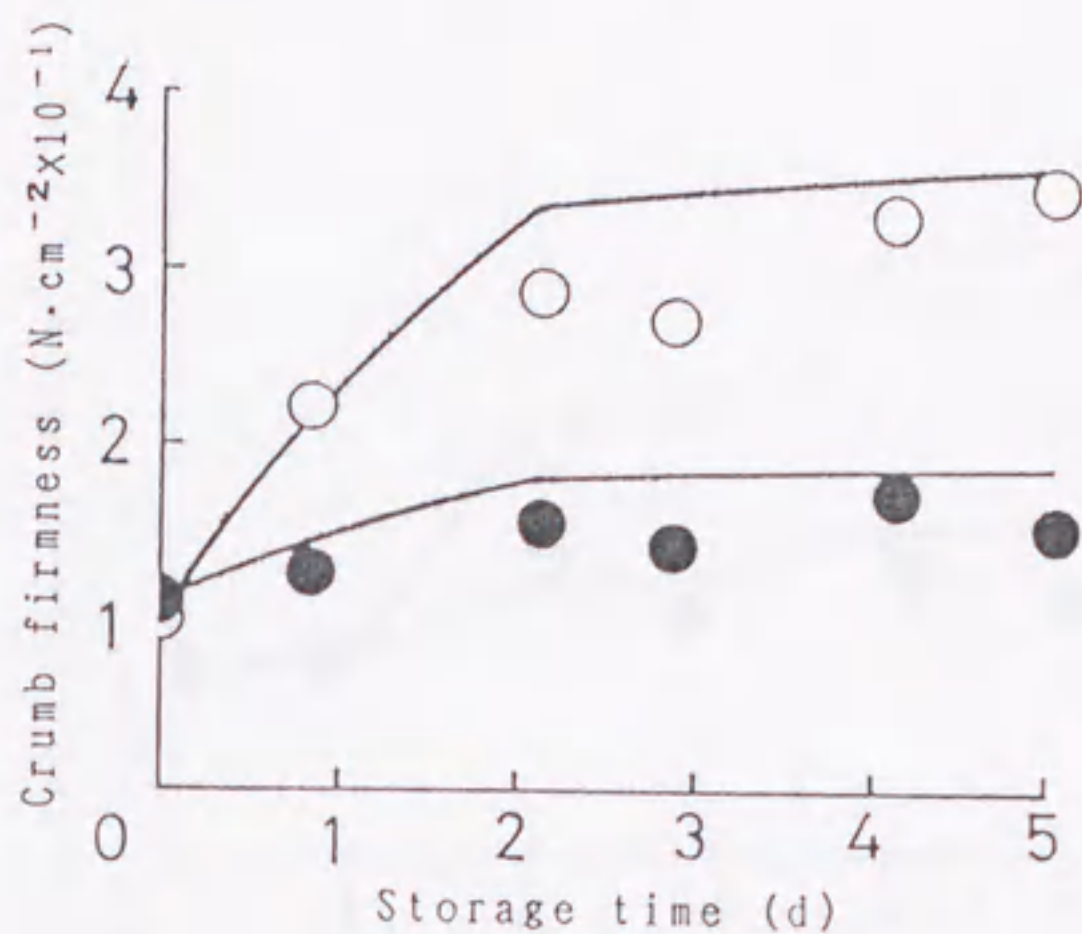


図 1 4 シミュレーション結果と実験値の比較

約 2 日で 10℃ から 30℃ へ保存温度ステップアップ  
記号は図 1 3 と同じ。

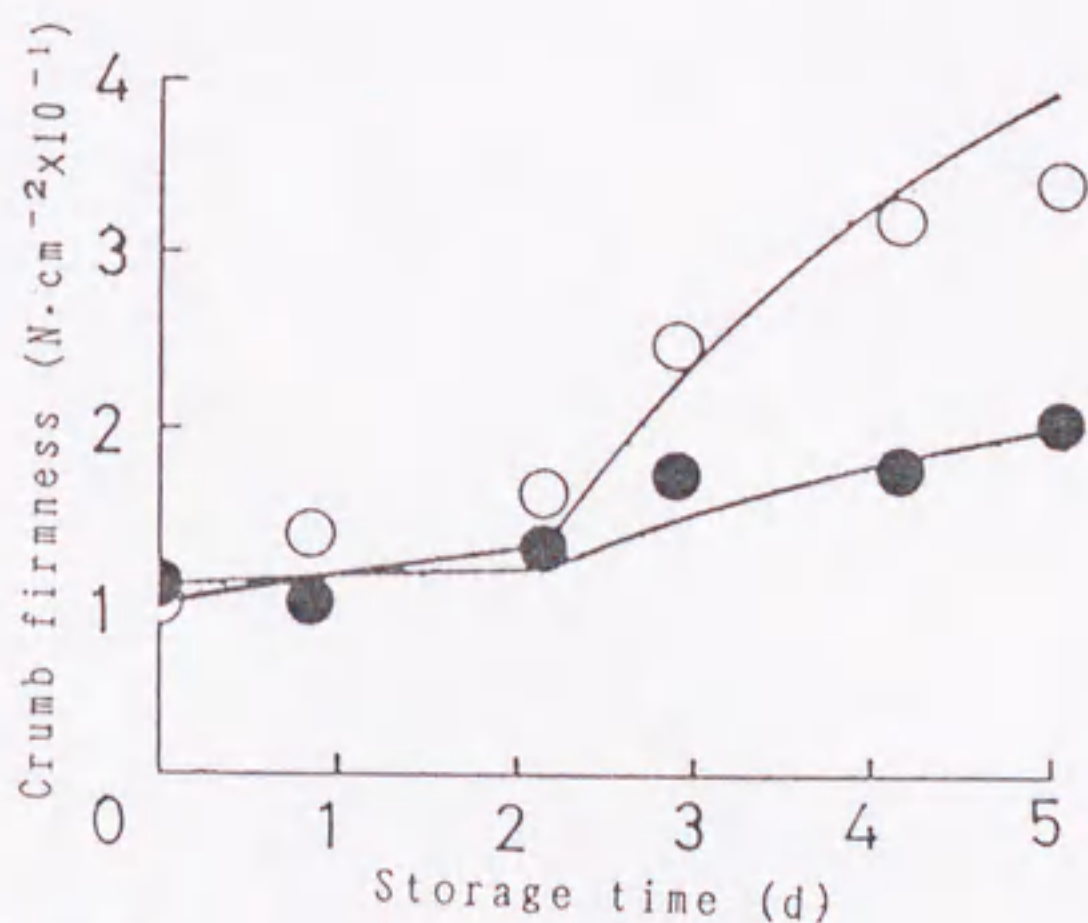


図 1 5 シミュレーション結果と実験値の比較

約 2 日で 30℃ から 10℃ へ保存温度ステップダウン  
記号は図 1 3 と同じ。



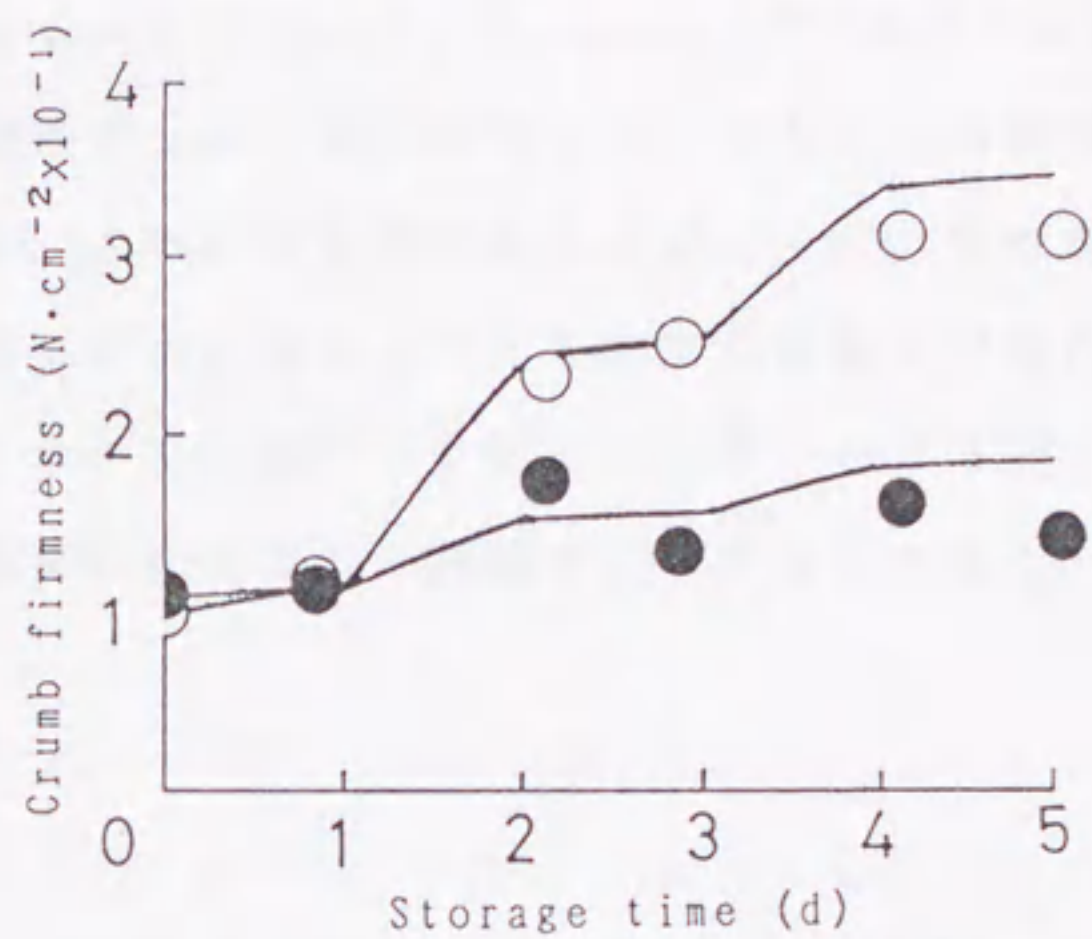


図 1 6 シミュレーション結果と実験値の比較

約 1 日で 30℃ から 10℃ へその後約 1 日で  
10℃ から 30℃ へのサイクル的保存温度の  
変化を 2 日間隔で繰り返した。  
記号は図 1 3 と同じ。



### 3. 5 結 論

ショートニング5%添加の対照，それに更にモノグリ1%添加したストレート法の食パンについて，Cornfordら<sup>21)</sup>のモデルを用い，老化速度と保存温度の関係について検討を行った．そして，各保存温度での老化速度定数を決定し，この結果を用いることによって，保存温度の関数としての老化に関するモデルが得られた．そして保存温度が変化する場合の老化度が提出されたモデルに基づくコンピューターシミュレーションにより計算され，実験結果と比較され，実験データとかなりよく一致した．



## 第4章 ストレート法食パンの老化に関する速度論的解析

### 4. 1 緒言

これまでの検討で、2章において、ショートニング、モノグリ添加パンの老化に関する食品化学的解析により、パンの老化は、内相構造とデンプンの膨潤、糊化、老化によって大きく影響され、後者の寄与度が大きいことを述べた。また、3章では2章の結果を基にパン中のデンプンの老化速度に基づく簡便なパンの老化速度式を導出し、老化に関する速度論的な解析を可能にした。

しかしながら、これまでの検討からでは、ショートニング、モノグリ等による内相向上、デンプンの糊化、老化抑制効果が速度論的にパンの老化にどのような影響を与えるかについて十分にわかっていない面がある。

そこで、本章では、これまでの知見、解析法を有効に利用し、前章とほぼ同様のモデルパンを用いショートニング、モノグリの老化抑制効果をまずパンとパン中のデンプンの老化という両面から速度論的に検討し、その中身を食品化学的に解析した。そして、このような総合的なアプローチにより、パンの老化機構そのものをより詳細に研究した。



## 4. 2 実験方法

### 1. 製パン配合及び製パン条件

製パン配合, 条件, モノグリの $\alpha$ 結晶ゲルの調製については, 2. 2 に準じて行った. ただし, 製パン水準はショートニング, モノグリ共に無添加の対照, ショートニング5%添加区(以下ショートニング添加区), ショートニング5%とモノグリ1%添加区(以下モノグリ添加区)の3水準について行った. また, 保存中のパンの腐敗防止のため0.2%のプロピオン酸カルシウムを添加した.

### 2. パンの老化測定法と老化速度定数の決定

パンの老化は, 2. 2の方法に従って測定した. ただし, パンは焼成後20℃で3時間保存し, その時点を保存0日とし, 0日目の測定終了後パンを密閉ビニール袋にいれ保存し, 約1日毎に測定を行った. また, 老化速度定数( $k$ )は, 硬さのデータを用い3. 3の方法によって求めた. また, 以後考察を明解にするために, パンの硬さの経時変化を老化と表現し, 老化速度定数の値の大小から老化速度を議論する.

### 3. パンの比容積, 内相(気泡直径と膜厚)の測定法

比容積, 内相については, 2. 2の方法によりそれぞれ焼成後1時間常温で放置したワンローフのパンを用いる菜種置換法, 1日保存後のプルマン型のパンを用いるイメージプロセッサによる画像解析によって測定した. なお, データには標準偏差を示した.

### 4. パン粉末の膨潤度, アミロース溶出率, 固形分溶出率の測定法



保存0日目の老化測定と同様の試料を無水エタノールで2回、無水ジエチルエーテルで1回脱水後乾燥したもの（以下脱水パン粉末）とそれを更に水飽和クロロホルム・メタノールで脱脂後<sup>41)</sup>、同様に脱水乾燥した試料（以下脱脂パン粉末）について、肥後ら<sup>41)</sup>の方法により、前者は膨潤度のみ、後者は膨潤度とアミロース溶出率の測定を行った。また、両試料について、膨潤度測定時の上清液の一定量を135℃、3時間乾燥して固形分溶出率を測定した。なお、1試料について2回測定し、その平均値を測定データとした。

#### 5. パンのX線回折法

脱水パン粉末について2.2の方法によって測定した。

#### 6. 示差走査熱量測定法(DSC)によるパン中の老化アミロペクチンとアミロース脂質複合体エンタルピーの測定法

セイコー電子工業製熱分析システム(SCC5200H, DSC120)を用い、昇温速度1℃/分の条件で測定を行った。試料はX線回折と同様のものを用い、粉末に対して2倍量の蒸留水を添加しよく混合後、約60mgを密閉型測定セルに入れ測定を行った。昇温は30℃から130℃まで行い、50℃前後および100℃前後に現われるそれぞれ老化アミロペクチン、アミロース脂質複合体の吸熱ピーク<sup>10)</sup>の大きさから、老化アミロペクチンエンタルピー、アミロース脂質複合体エンタルピーを測定した。なお、1試料について2回測定しその平均値を乾燥パン重量(g)当りのそれぞれの吸熱ピークの大きさ(熱量, J)で表わした。



## 7. パン中のアミロペクチンの老化速度定数の決定

DSCから求めた老化アミロペクチンの吸熱ピークの経時変化のデータを用い、パンの老化速度定数の場合と同様に求めた。



#### 4. 3 実験結果及び考察

##### 1. パンの老化, 老化速度定数に対するショートニング, モノグリの効果

図17に老化の経時変化の結果を示し, 表3に老化速度定数, 硬さの初期値, 限界値, 限界値と初期値の差(以下限界硬差)を示す. 対照に比べショートニング添加により老化がかなり抑制され, モノグリの併用によりさらにそれが抑制されることがわかる. また, 表3の結果から, 硬さの限界値, 限界硬差の低下にもショートニング, モノグリは効果があることがわかる. しかしながら, 老化速度定数については, 対照とショートニング添加区ではその値にほとんど差がなく, モノグリ添加区で対照の6割程度の値となった. この結果から, ショートニング, モノグリ共に老化抑制にかなりの効果があるが, 老化速度で考えた場合には前者はほとんど効果がなく, 後者もその効果はそれほど大きくなかった.

##### 2. パンの比容積, 内相に対するショートニング, モノグリの効果

パンの比容積, 内相を数値化した平均気泡直径, 平均膜厚の結果を表4に示す. ショートニング添加区では対照に比べ比容積が大きく, それとは逆に内相の気泡直径と膜厚は小さな値を示し, モノグリ添加区もいずれの値もショートニング添加区とほぼ同等の値を示した. これは, ショートニング, モノグリによる生地段階でのグルテンネットワークの細密化の結果としての比容積の増大, 内相の向上効果<sup>17), 62)</sup>によるものであると考えられる.

上記の結果から, 図17のショートニング, モノグリによる老化抑制の結果をある程度説明できると考えられる. 特に, ショートニング添加区に



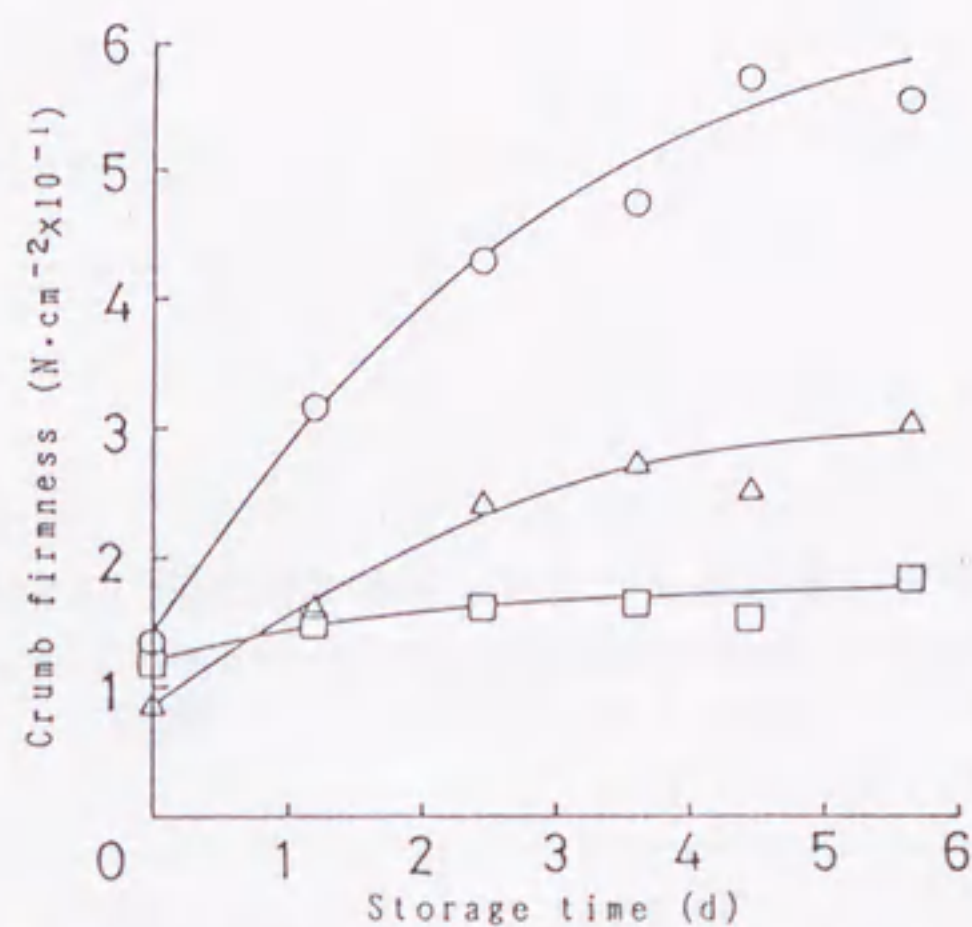


図 17 パンの老化に対するショートニング，モノグリ効果

○：対照  
 △：ショートニング 5 %  
 □：ショートニング 5 % + モノグリ 1 %

表 3  $k$ ,  $F_0$ ,  $F_L$ ,  $F_L - F_0$  に対するショートニングとモノグリ効果

	対照	ショートニング 5 %	ショートニング 5 % モノグリ 1 %
老化速度定数 ( $k, d^{-1} \times 10^{-1}$ )	2.35	2.28	1.39
硬さの初期値 ( $F_0, N \cdot cm^{-2} \times 10^{-1}$ )	1.33	0.86	1.18
硬さの限界値 ( $F_L, N \cdot cm^{-2} \times 10^{-1}$ )	8.15	4.20	2.39
限界値と初期値の差 ( $N \cdot cm^{-2} \times 10^{-1}$ )	6.82	3.34	1.21

\*  $k$  は図 17 のデータから決定した。

\*\*  $F_L$  は 4.7 °C, 10 日保存したパンを用いて測定した。



表4 比容積と内相に対するショートニングとモノグリの効果

	対照	ショートニング5%	ショートニング5% モノグリ1%
比容積( $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$4.50 \pm 0.11$	$5.64 \pm 0.09$	$5.71 \pm 0.05$
クラムの内相			
平均気泡直径(mm)	$1.60 \pm 0.15$	$1.29 \pm 0.15$	$1.32 \pm 0.11$
平均膜厚( $\text{mm} \times 10^{-1}$ )	$2.40 \pm 0.15$	$1.58 \pm 0.16$	$1.43 \pm 0.09$



については表3の老化速度定数の値が対照とほぼ同じであること、後述するパン粉末の膨潤度、溶出率、X線回折、DSCの結果より、パン中のデンプンの膨潤、溶出の状態、老化速度に対照とショートニング添加区で差がないと考えられことから、ショートニングによる老化抑制の主要因は、比容積、内相の向上効果であると考えられる。つまり、内相等が良くなることによって、限界硬差が小さくなり、限界値へ到達するまでの老化速度は対照と同じであるが、保存経時の硬さの変化量が小さいために老化が抑制されると考えられる。しかしながら、表4のデータに大きな差のないショートニング添加区とモノグリ添加区で老化が大きく異なることは、表4の結果からだけでは十分に説明できず、モノグリについては、比容積、内相向上以外の後述するパン中のデンプンの膨潤、溶出抑制、老化抑制が老化抑制に大きく影響していると考えられる。

### 3. パン粉末の膨潤度、固形分溶出率、アミロース溶出率に対する ショートニング、モノグリの効果

表5にパン粉末の膨潤度、固形分溶出率、アミロース溶出率の結果を示す。脱脂パン粉末ではいずれの値も全ての区で大きな差はなく、モノグリ添加区で膨潤度、固形分溶出率が若干大きな値を示した程度であった。これに対し、脱水パン粉末では、全ての区で脱脂試料に比べ膨潤度、固形分溶出率ともにかなり小さな値を示し、特に、モノグリ添加区では他の2区に比べその値が小さくなった。

以上の結果が主にパン中のデンプンの状態の差を反映していると考えられると、パンの老化とパン中のデンプンの状態との関係とそれに対するショートニング、モノグリの影響は以下のように考えられる。①ショートニング添加区と対照を比較した場合、脱水、脱脂パン粉末どちらも膨潤度、溶出率ともにその値にほとんど差がないことから、ショートニングはパン中



表5 パン粉末の膨潤度，固形分溶出率，アミロース溶出率に対する  
ショートニングとモノグリの効果

	対照	ショートニング5%	ショートニング5% モノグリ1%
脱水脱水パン粉末			
膨潤度	6.4	6.3	5.0
固形分溶出率(%)	10.8	9.8	9.0
脱脂脱脂パン粉末			
膨潤度	7.4	7.7	8.8
固形分溶出率(%)	17.3	18.9	20.9
アミロース溶出率(%)	31.1	27.5	32.6



のデンプンの膨潤，溶出状態にほとんど影響しないと考えられる．このことから，ショートニングによる限界硬差の低下はパン中のデンプンの膨潤，溶出状態とは無関係であると考えられる．②極性脂質が除去されたと考えられる脱脂パン粉末の膨潤度，溶出率でモノグリ添加区と対照で差がないのに対し，脱水パン粉末でその値がモノグリ添加区で小さくなることから，モノグリはデンプンと複合体を形成した状態でデンプン膨潤，溶出を抑制し，2章で報告しているパンの老化に大きく影響するパン中の溶出デンプン量を減少させショートニング添加区以上にモノグリ添加区の限界硬差を小さくしていると考えられる．

#### 4. パンのX線回折結果に対するショートニング，モノグリの影響

図18に20℃，0，1，3，5日，4.7℃，10日保存のパンのX線回折の結果を示す．対照とショートニング添加区の回折ピークの変化にはほとんど差がなく，保存1日目から老化デンプン特有の $2\theta$ ， $17^\circ$ 付近の回折ピークが認められ，保存3日目以後は回折ピークに大きな変化がなかった．これに対し，モノグリ添加区ではモノグリとデンプンとの複合体の存在を示す $2\theta$ ， $12.5^\circ$ ， $20.0^\circ$ 付近に回折ピークが認められ，保存3日目ぐらいから， $2\theta$ ， $17^\circ$ のデンプンの老化ピークが認められ，それが保存日数が長くなると徐々に大きくなった．また，全ての区で4.7℃，10日保存のパンの $2\theta$ ， $17^\circ$ の老化デンプンのピークは同程度の大きさを示した．

この結果から，保存経時で対照とショートニング添加区のパン中のデンプンの老化の変化には差がないことが判った．また，モノグリは、従来からの報告<sup>9)</sup>通りデンプンの老化をかなり抑制することがわかる．この結果と図17，表3の結果を合わせて考えると，対照とショートニング添加区の老化の差はパン中のデンプンの老化とは無関係であると考えられる．ま



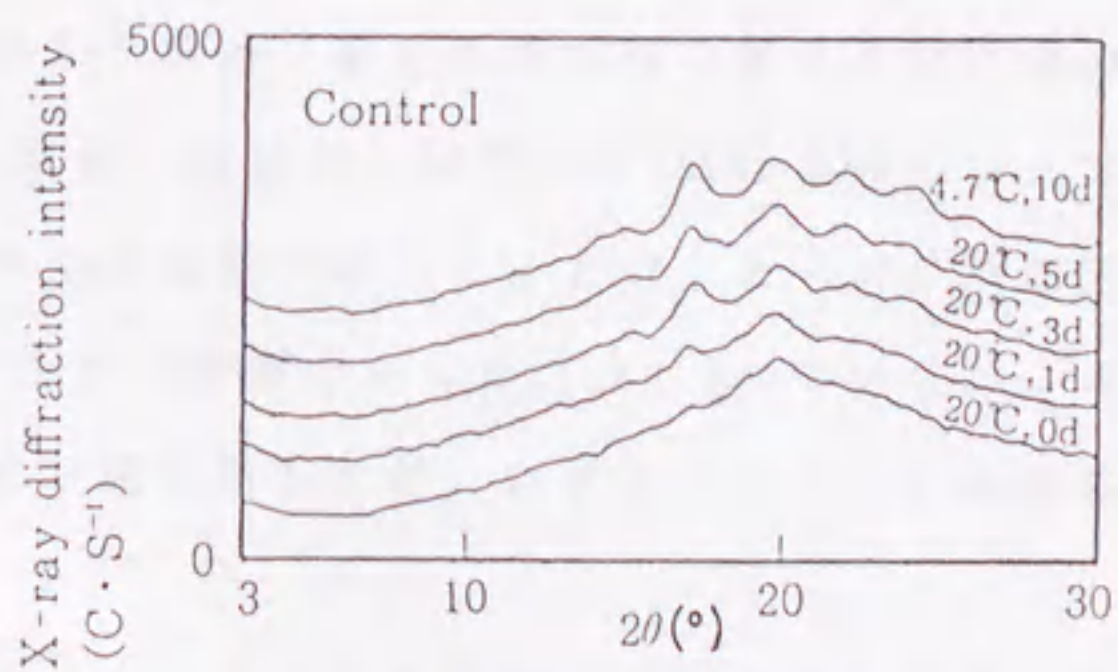
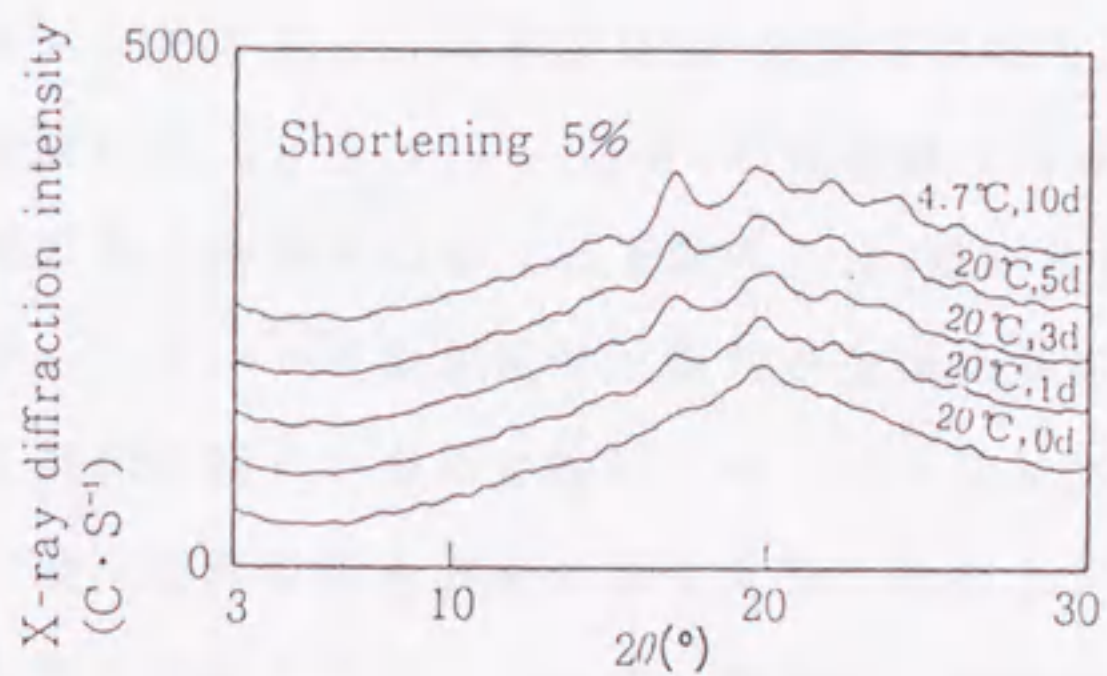
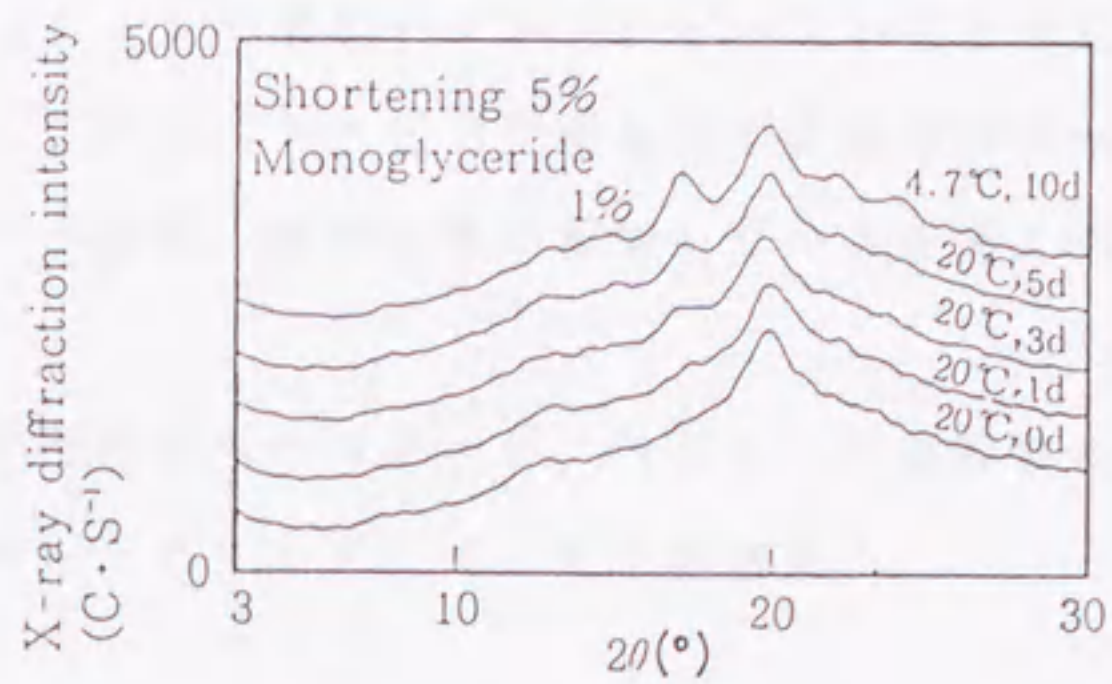


図 1 8 X 線回折パターンの変化に対するショートニングとモノグリの影響



た、ショートニング添加区とモノグリ添加区との老化の差は、モノグリによるデンプンの結晶化抑制効果が影響していると考えられるが、両区のパンの硬さの限界硬差が大きく異なることについては、 $4.7^{\circ}\text{C}$ 、10日保存のパンの $2\theta$ 、 $17^{\circ}$ の老化デンプンのピークの大きさに両者のパンで大きな差がないことから、デンプンの結晶性とは直接関係なく、前述したパン中のデンプンの膨潤、溶出状態が影響していると考えられる。

#### 5. パン中の老化アミロペクチン、アミロース脂質複合体の経時変化に対するショートニング、モノグリの効果

図19、20に老化アミロペクチンエンタルピー（以下 $\Delta H_1$ ）、アミロース脂質複合体エンタルピー（以下 $\Delta H_2$ ）の経時変化を、表6にアミロペクチンの老化速度定数（ $k\Delta H_1$ ）、 $\Delta H_1$ の初期値（ $\Delta H_{10}$ ）、限界値（ $\Delta H_{1L}$ ）、限界値と初期値の差（以下限界 $\Delta H_1$ 差）の値を示す。図19から、対照とショートニング添加区では後者が全体に高い $\Delta H_1$ 値を示すものの全体的老化傾向は似ているのに対し、モノグリ添加区ではそれがかなり抑制された。老化速度定数も表6に示すように対照とショートニング添加区が近い値を示したのに対し、モノグリ添加区ではかなり低い値を示した。3種のパンのアミロペクチン老化速度定数は、その値が若干低い表3のパンの硬さから求めた老化速度定数の値とほぼ同様の値を示した。また、 $\Delta H_1$ の初期値、限界値、限界 $\Delta H_1$ 差は3種のパンで大きな差はなく、対照の初期値が小さな値であったことと、モノグリ添加区の限界値、限界 $\Delta H_1$ 差が若干小さい程度であった。 $\Delta H_2$ については、モノグリ添加区がその他の約3倍の値を示したが、いずれの区でもその経時変化はほとんどなかった。

以上の結果から、以下のことが判ったと考えられる。①表6の3種のパンのアミロペクチンの老化速度定数の値から、パン中のアミロペクチンの



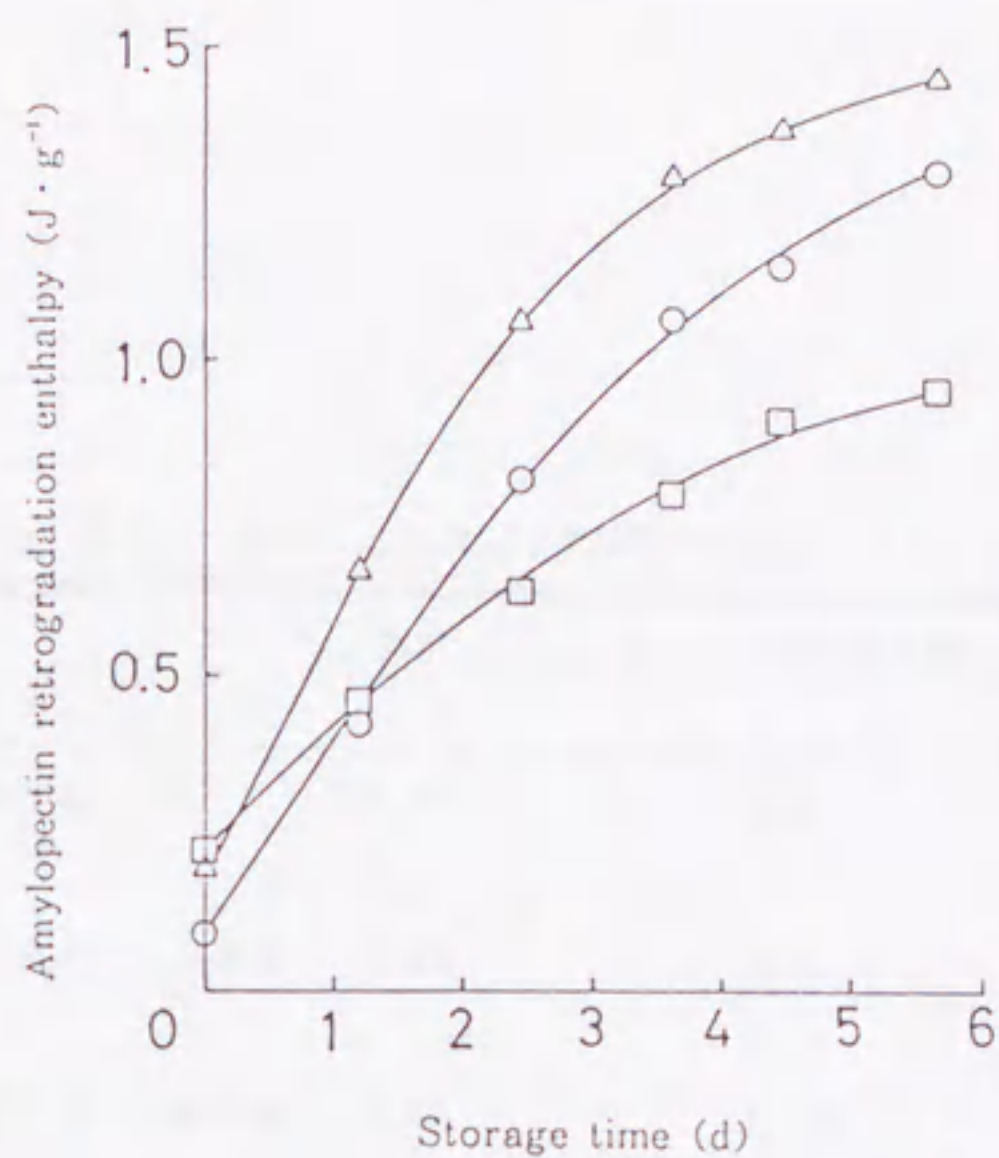


図 19 老化アミロペクチンエンタルピーに対するショートニングとモノグリの効果

記号は図 17 と同じ。

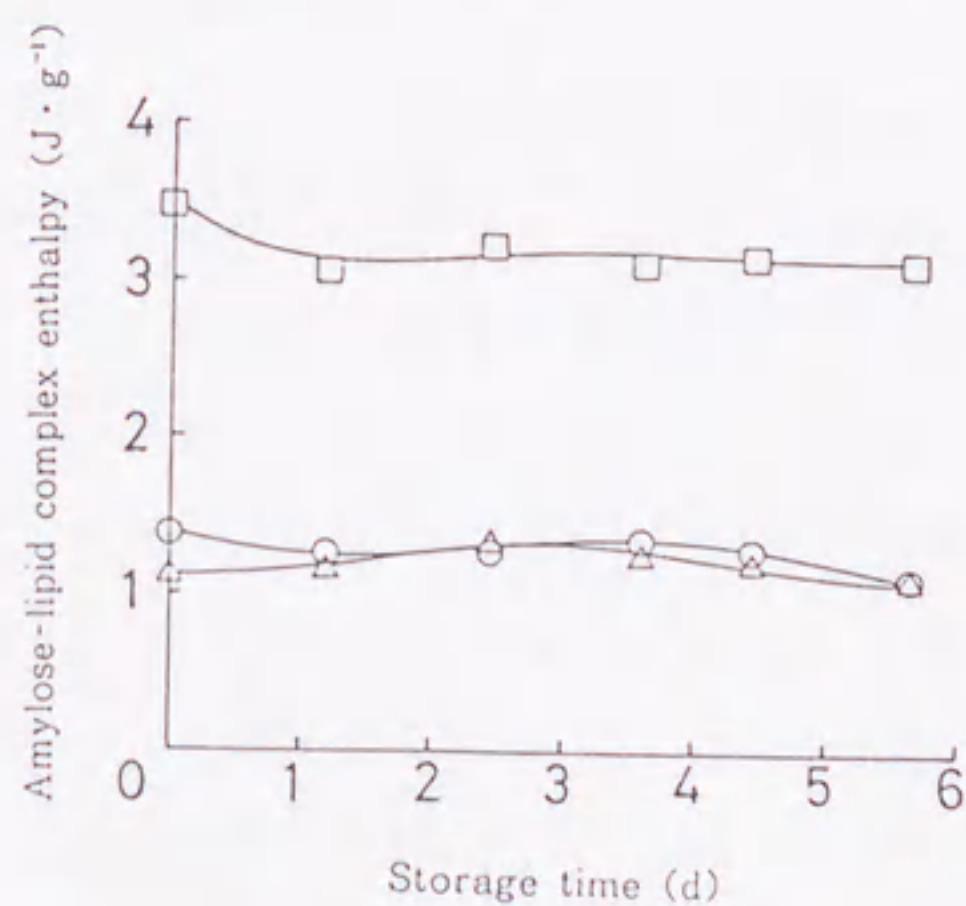


図 20 アミロース-脂質複合体エンタルピーに対するショートニングとモノグリの効果

記号は図 17 と同じ。



表6  $k\Delta H_1$ ,  $\Delta H_{10}$ ,  $\Delta H_{1L}$ ,  $\Delta H_{1L}$ と $\Delta H_{10}$ の差に対するショートニングとモノグリの効果

	対照	ショートニング5%	ショートニング5% モノグリ1%
アミロペクチン老化速度定数 ( $k\Delta H_1$ , $d^{-1} \times 10^{-1}$ )	1.77	2.00	1.10
アミロペクチン老化エンタルピー初期値 ( $\Delta H_{10}$ , $J \cdot g^{-1}$ )	0.09	0.20	0.24
アミロペクチン老化エンタルピー限界値 ( $\Delta H_{1L}$ , $J \cdot g^{-1}$ )	2.09	2.40	2.15
$\Delta H_{1L}$ と $\Delta H_{10}$ の差 ( $J \cdot g^{-1}$ )	2.20	2.20	1.91

\* $k\Delta H_1$ は図19の結果から計算した。

\*\* $\Delta H_{1L}$ は4, 7℃, 10日保存したパンを用いて測定した。



老化速度はショートニングによって抑制されないが、モノグリによってかなり抑制される。②表3のパンの硬さから求めた老化速度定数の値と表6のアミロペクチン老化速度定数の値がそれぞれのパンでかなり相関性があることから、パンの老化速度はパン中のアミロペクチンの老化速度によってほぼ決定されると考えられる。③表6、表3の3種のパンの限界 $\Delta H_1$ 差、限界硬差を比較した場合、前者ではほとんど差がないのに対し、後者ではショートニング添加区でかなり小さくなり、モノグリ添加でさらに小さな値となっていることから、限界 $\Delta H_1$ 差と限界硬差の間にはほとんど相関はなく、パンの限界硬差は前述したパンの比容積、内相、パン中のデンプンの糊化、溶出状態によって決定されると考えられる。④モノグリ添加区の $\Delta H_1$ の限界値が対照並の値を示したことから、多量のモノグリ添加によっても低温長時間保存によってほぼ対照並のレベルまでアミロペクチンは老化する。⑤ $\Delta H_2$ は経時でほとんど変化がないことから、アミロース脂質複合体はパンの保存中にほとんど壊れないと考えられる。

## 6. 老化機構の速度論的解析

上記のパンの老化抑制についてのショートニング、モノグリの効果に関する結果から、それぞれの老化抑制の機構について速度論的に考察すると以下のように考えられる。

(1) 3種のパンの硬さの経時変化より求めた老化速度定数及びDSCの吸熱ピークの変化より求めたアミロペクチン老化速度定数の値から判断すると、ショートニング添加による老化速度抑制効果はほとんどなく、その効果が大であると言われているモノグリのそれも速度定数の値を対照のパンの約6割に低下させる程度である。これらの結果は、Cornford<sup>21)</sup>やRussellら<sup>29)</sup>によって報告されている結果ともほぼ一致するものである。

(2) ショートニング添加による老化(硬さの変化)の抑制効果は、表



3の比容積、内相の結果のみがショートニング添加区と対照で異なっていることから、老化速度の抑制効果ではなく、限界硬差の低下効果であると考えられる。

(3) モノグリの老化抑制効果は以下のように考えられる。①モノグリ添加パンの老化速度定数とアミロペクチン老化速度定数の値がほぼ一致していることから、モノグリによる老化速度の抑制は、主にアミロペクチンの老化速度の抑制にあると考えられる。②モノグリによる老化(硬さの変化)の極端な抑制は、表4の比容積、内相の結果に大きな差のないショートニング添加パンに比べモノグリ添加パンの表3の限界硬差の値が極端に小さいこと、表3、4のモノグリ添加パンの硬さから求めた老化速度定数、アミロペクチン老化速度定数の値が対照の6割程度とそれほど小さな値ではないことから、老化速度抑制より限界硬差の低下効果の寄与が大きいと考えられる。そして、この限界硬差の低下は、主にSchoch<sup>9)</sup>によって報告されているモノグリによるデンプンの糊化、溶出抑制による老化に関与すると考えられる溶出デンプン量の減少にあると考えられる。

以上まとめると、パンの老化には大きく①限界硬差(硬さの限界値と初期値の差)②老化速度(初期値から限界値に達するまでの速度論的な老化速度)の二つが影響しており、①を規定する要因は大きく①-1パンのグルテンネットワークによって影響されると考えられる内相等のパン構造と①-2パン中の糊化溶出デンプン量であると考えられ、②はほぼパン中のアミロペクチンの老化速度によって規定されると考えられる。そして、ショートニングは主に①-1の内相等のパン構造を向上させることによって限界硬差を低下させ老化を抑制しており、モノグリは①-1、①-2、②すべてに影響するが極端な老化抑制は主に①-2のパン中の糊化溶出デンプン量の抑制によって起こると考えられる。

この様に、パンの老化速度は基本的には、パン中のデンプンの結晶化、即ち、アミロペクチンの老化速度によってほぼ決定されると考えられる。



しかしながら、パンの硬さの変化は、限界硬差と老化速度の両方によって影響を受け、例えば老化速度をかなり抑制したとしても限界硬差値の大きい内相等の悪いパンであれば、見かけの硬さの変化は大きく、老化の大きいパンのように観察される。また、逆に老化速度が大きくても、限界硬差の小さいパンであればパン中のデンプンは急激に老化しているにもかかわらず、見かけの硬さの変化は小さく、老化の小さいパンとして観察される。この様に、パンの硬さの変化はパンのグルテンネットワーク構造、デンプン溶出状態、デンプンの老化速度等によって規定され、これらが複雑に影響して硬さに反映するため、現象の解明をむずかしくしてきた。しかしながら、速度論的解析手法の導入により、ショートニングの効果はほぼ老化の限界硬差の低下効果であり、モノグリノそれはある程度のデンプンの老化速度抑制と大きな限界硬差の抑制効果であることがわかってきた。これまで、パンの老化は一般に、焼成後3日程度までの硬さの変化で評価されることが多かったが、上記結果から、硬さは大きく限界硬差と老化速度によって影響されるため、老化に対する製パン条件、各種素材の効果等を解析する場合には、硬さの変化と同時に、限界硬差と老化速度についても解析することが有効であると考えられる。



#### 4. 4 結 論

一定条件で製パンした3種類のストレート法食パンについてCornfordら<sup>21)</sup>のモデルを用いて老化についての速度論的解析を行った結果、以下のことが判明した。

- (1) ショートニングにはパンの老化速度抑制効果はほとんどなく、モノグリのそれも老化速度を対照のパンの約6割に抑制する程度である。
- (2) ショートニングの老化(硬さの変化)抑制は、パンの内相構造の細密化による限界硬差(硬さの限界値と初期値の差)の低下効果である。
- (3) モノグリの老化速度の低下は、主にパン中のアミロペクチンの老化速度の抑制効果であり、老化(硬さの変化)の極端な抑制にはデンプンの老化速度抑制以上に限界硬差の低下効果の寄与が大きく、その主要因はパン中のデンプンの糊化、溶出抑制による溶出デンプン量の抑制である。



## 第5章 MW加熱食パンの老化に対するデンプン及び

### グルテンの関わり

#### 5. 1 緒言

前章まで通常の食パンの老化について検討した結果を報告したが、ここでは、通常のパンと保存中の物性変化が大きく異なると言われているMW加熱パンの老化について報告する。一般に、MW加熱パンは加熱直後は蒸したように柔らかくなるが、時間経過とともに急激に老化して硬くなり、噛み切れないような歯切れの悪い食感になることが経験的に知られている。そして、その主要因は、MW加熱による急激なデンプンの糊化、溶出、ゾル化その後の溶出糊化デンプンの急激なゲル化によると報告されているが<sup>39)</sup>十分に解明されたわけではない。

そこで、本章では、このMW加熱パンの特異な物性変化機構をより詳細に解明するため、まず、従来の報告で注目されているデンプンの糊化、溶出、ゾル化に視点をあて、これを一般に抑制すると言われているモノグリ<sup>9)</sup>、<sup>28)</sup>、<sup>50)</sup>、<sup>65)</sup>を多量に添加したパンと無添加のパン（対照）を作成した。そして、それぞれのパンのMW加熱後の物性変化（硬さ、歯切れ）、パン中のデンプンの老化について比較し、デンプンの糊化、溶出の影響がどの程度であるかについて検討した。

次に、MW加熱によるパンの物性変化に対してパンの主成分であるデンプン、グルテンがそれぞれどの程度関与しているかを明らかにするため、モノグリ添加、無添加のデンプンゲル及びグルテンゲルについて、MW加熱後の物性変化について検討し、各成分の寄与について考察した。そして、最後に、MW加熱による対照のパンの物性変化に対するデンプン、グルテンの関わりとその物性変化機構について考察した。



## 5. 2 実 験 方 法

### 1. 製パン配合及び製パン条件

製パン配合, 製パン条件, モノグリの $\alpha$ 結晶ゲルの調製については2. 2に準じて行った。ただし, 製パンはプルマン型のみについて行い, 製パン水準はモノグリ無添加でショートニング5%添加の対照, それにさらにモノグリ1% (モノグリとして) 添加した2水準について行った。また, 均一な内相のパンを得るために発酵終了時生地をステンレスミンチ (南常鉄工製M-22E) で処理した。

### 2. MW加熱条件

周波数2450MHz, 出力600Wの市販の電子レンジ (松下電気製オープン電子レンジNE-M640) を用い, ターンテーブル上に試料を4つ置き, レンジ弱 (300W相当) の条件で所定の時間MW加熱した。各試料の大きさは後述する硬さ測定法に使用したものと同一であり, MW加熱時間はパンの場合レンジ弱20, 40, 60秒, デンプンゲルとグルテンゲルの場合レンジ弱30, 60, 90秒である。パンとゲルで加熱時間が異なるのは各試料の単位重量当りに加えられるMW加熱エネルギーをほぼ同一にするためである。また, MW加熱条件を上記のようにかなり弱い条件で行った理由は, 強いMW加熱による多量の水分蒸発とパン, ゲルの変形等による物性測定への影響をほとんどなくするためである。

### 3. パンの硬さ測定法

焼成後20℃で密閉ビニール袋中で1日保存したプルマン型のパンを1



cmにスライスし，中央部を5 cm×2 cmの長方形にカットし，MW加熱する場合には，所定時間MW加熱し，ビニール袋中で20℃で1，3，5時間，1，3日保存し，山電製クリープメーター（RE-3305）を用い，6 cm×6 cmのプランジャーによりパン全体を圧縮スピード1 mm/sで3 mm圧縮し単位面積（cm<sup>2</sup>）当りの最大応力を測定した．なお，1試料についてパン4枚を測定しその平均値を求め測定データとした．また，保存3日目のデータについては，標準偏差を図に表示した．

#### 4. パンの歯切れ（破断力）測定法

パンを食べた時の歯切れを数値化するため，硬さ測定法と同様の試料，装置を用い，一定条件で試料を切断した場合の破断力を測定し，この値が大きいものほど歯切れが悪いと評価した．すなわち，クリープメーターのプランジャーにOLFA製の Cutter 用の刃を下に向けて固定し，試料の中央部に長辺に対して直角にプランジャーを設置し，スピード5 mm/sで試料を切断した場合の力のカーブより破断力を測定し，この値でパンの歯切れ（以後歯切れを特別の場合以外破断力と記す）を評価した．なお，測定は，保存1，5時間保存試料について行い，1試料についてパン4枚を測定し，その平均値を求め測定データとした．また，MW加熱60秒のデータについては，標準偏差を図に表示した．

#### 5. パンの水分含量の測定法

硬さ測定用の保存1時間の試料を用い135℃，3時間の乾燥法によって求めた．

#### 6. パンの糊化度測定法



硬さ測定と同様の試料を用い、2.2の方法によって測定した。

## 7. デンプンゲルの調製法と硬さ及び破断力測定法

### (1) デンプンゲルの調製法

小麦デンプン（半井化学製，水分13%）250gに水172.5g，モノグリ添加区ではさらに，モノグリ2.5g（モノグリとして）を添加し，ブラベントー社製ドウコーダー（E型）を用い95℃，100回転／minで25分間ミキシングし，できたゲルを深さ1cmのシャーレに入れ，密閉ビニール袋中で20℃で1日保存した。

### (2) デンプンゲルの硬さ及び破断力測定法

上記ゲルを1cm×1cmにカットし，MW加熱する場合は，所定時間MW加熱し，ビニール袋中で20℃で保存した。その試料を用いパンの場合と同様の保存時間，装置で圧縮スピード1mm/sで1mm圧縮し，その時の単位面積（cm<sup>2</sup>）当りの最大応力を測定することによってゲルの硬さを測定した。

破断力の測定は，硬さ測定と同様の試料を用いパンの場合と同様に行った。なお，硬さ及び破断力のどちらの測定も，1試料について4個測定を行い平均値を求め測定データとした。また，保存3日目の硬さ，MW加熱90秒の破断力のデータについては，標準偏差を図に表示した。

## 8. グルテンゲルの調製法と硬さ及び破断力測定法



#### (1) グルテンゲルの調製法

粉末グルテン（関東化学製）250 gに1%亜硫酸ナトリウム水溶液（亜硫酸ナトリウム，半井化学製）300 g，モノグリ添加区では，さらにモノグリ2.5 g（モノグリとして）を添加し，ホバート社製ホバートミキサー（モデルN-50）でリーフを用い低速3分，中速4分ミキシングを行ない，できたグルテン生地をワンローフ型のパン容器に500 g入れ，パンの場合と同条件で焼成を行った．焼成したグルテンゲルを1.5時間常温で冷却後ビニール袋に入れ20℃で保存した．なお，亜硫酸ナトリウムを使用したのは，2.2と同様の理由である．

#### (2) グルテンゲルの硬さ及び破断力測定法

硬さ及び破断力測定共にグルテンゲルを1 cmにスライスし，中央部を1 cm×1 cmにカットして試料を作成し，硬さ測定の場合2 mm圧縮で行なった以外デンプンゲルの場合と同様にして測定した．

#### 9. パン及びデンプンゲルのX線回折法

硬さ測定と同様の試料を用い，2.2の方法によって測定した．

#### 10. 電子顕微鏡によるパン及びグルテンゲルの観察法

2.2の方法によって試料の電顕観察を行った．



### 5. 3 実験結果及び考察

#### 1. MW加熱によるパンの物性変化とデンプンの老化

MW加熱によるパンの物性変化に対するデンプンの影響を明らかにするために、モノグリ添加のパンと無添加のパン（対照）についてMW加熱処理し、硬さ、破断力、X線回折、糊化度測定、電顕観察を行った。

図2-1、2-2にそれぞれMW加熱後のパンの硬さ、破断力の結果を示す。これより、対照のパンでは、MW加熱により一旦パンが軟化しその後急激に硬化し、MW加熱時間を長くした試料ほどより急激に硬化した。これに対し、モノグリ添加のパンでは、MW加熱時間が長い場合には保存1時間目からMW加熱無に比べ若干硬くなったが、MW加熱してもその後の急激な硬化はほとんどなく、経時での硬さの変化は非常に少なかった。破断力についても硬さほど顕著ではないがほぼ同様の傾向を示し、対照のパンではMW加熱時間が長くなるにしたがって破断力値が上昇し、急激に歯切れが悪くなる傾向がみられたのに対し、モノグリ添加のパンではMW加熱による破断力値の上昇はかなり抑制された。

図2-3に、保存経時の対照のパンのX線回折の結果を示す。これより、MW加熱後1時間のパンは非結晶性であることを示すほぼV図形を示していることから、パン中のデンプンが加熱によりほぼ結晶性を失っていることが判る。また、保存中にデンプンの老化を示すB図形のピーク（ $2\theta$ ,  $17^\circ$  付近）が顕著に表れる時期から、MW加熱無、20秒、40秒、60秒の順でパン中のデンプンの結晶化する時期が早いことがわかる。この結果は、MW加熱時間を種々変えた場合のパンのX線回折の結果を示した肥後ら<sup>39)</sup>の報告とも一致するものである。結果は示さないが、モノグリ添加パンではMW加熱有無のどちらの系でもモノグリとデンプンとの複合体の存在を示す $2\theta$ ,  $12.5^\circ$  及び $20.0^\circ$  付近に回折ピークを持つV図



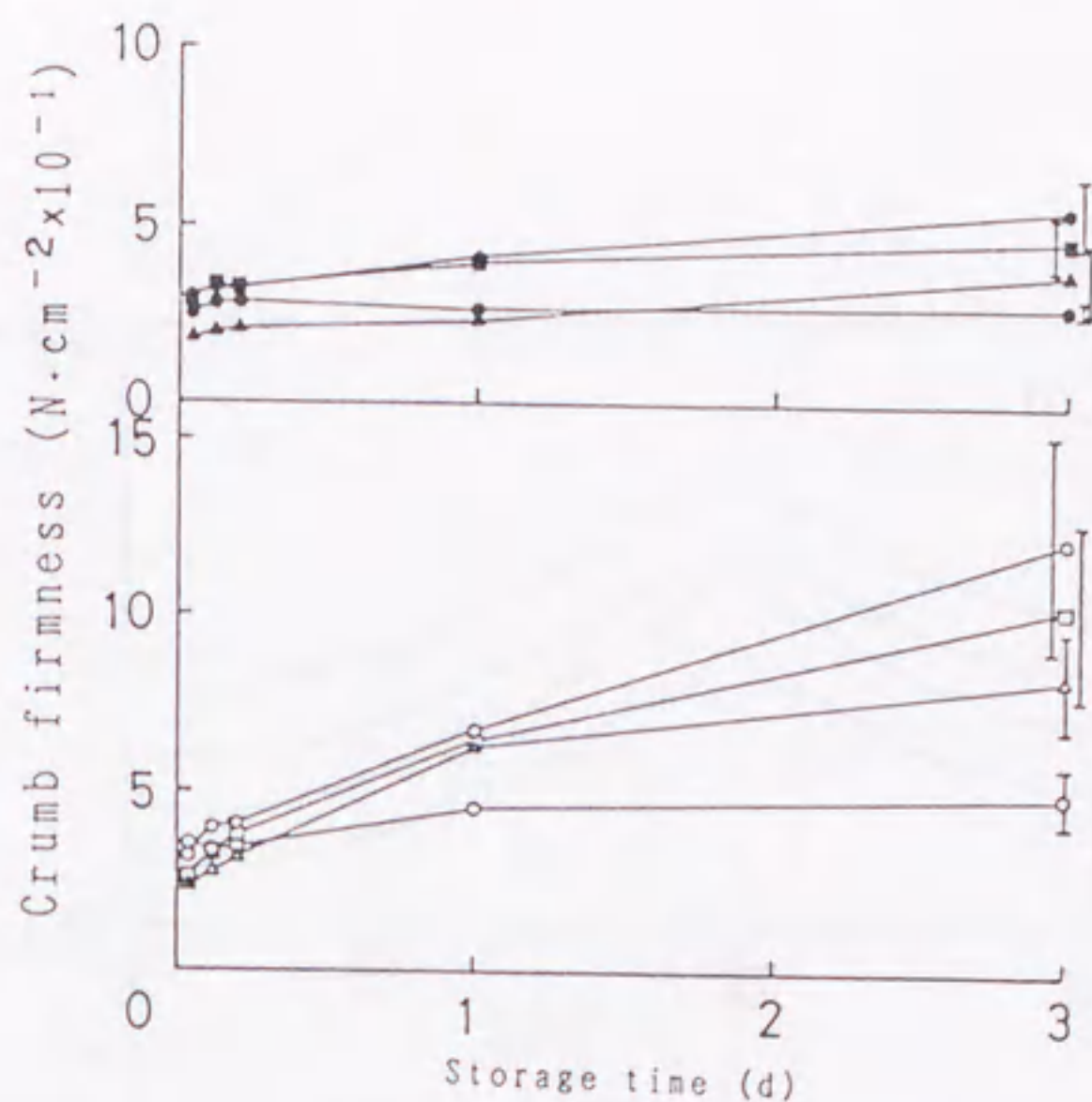


図 2 1 MW 加熱パンの硬さの変化

- : 対照 (MW 加熱無)
  - : モノグリ添加 (MW 加熱無)
  - △: 対照 (MW 加熱 20 秒)
  - ▲: モノグリ添加 (MW 加熱 20 秒)
  - : 対照 (MW 加熱 40 秒)
  - : モノグリ添加 (MW 加熱 40 秒)
  - : 対照 (MW 加熱 60 秒)
  - : モノグリ添加 (MW 加熱 60 秒)
- 垂直のバーは標準偏差である。

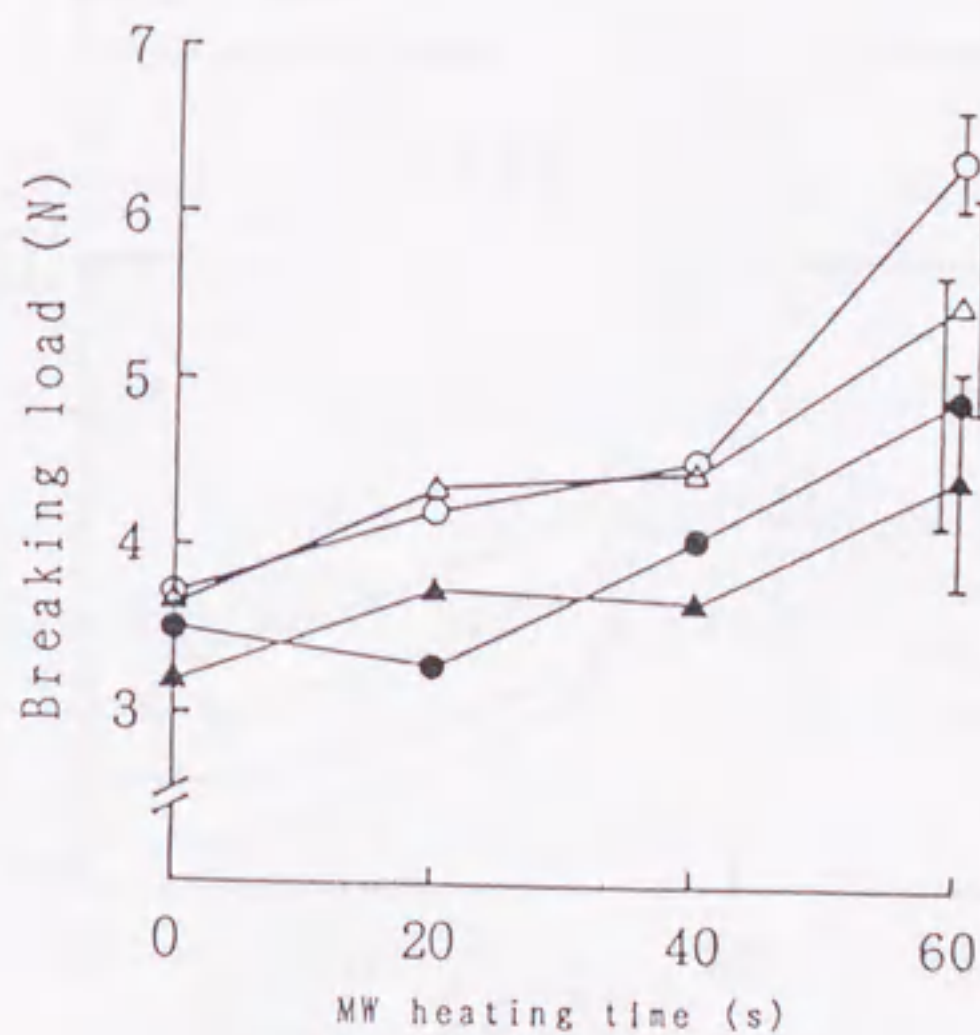


図 2 2 MW 加熱パンの破断力の変化

- : 対照 (保存 1 h)
  - : モノグリ添加 (保存 1 h)
  - △: 対照 (保存 5 h)
  - ▲: モノグリ添加 (保存 5 h)
- 垂直のバーは標準偏差である。



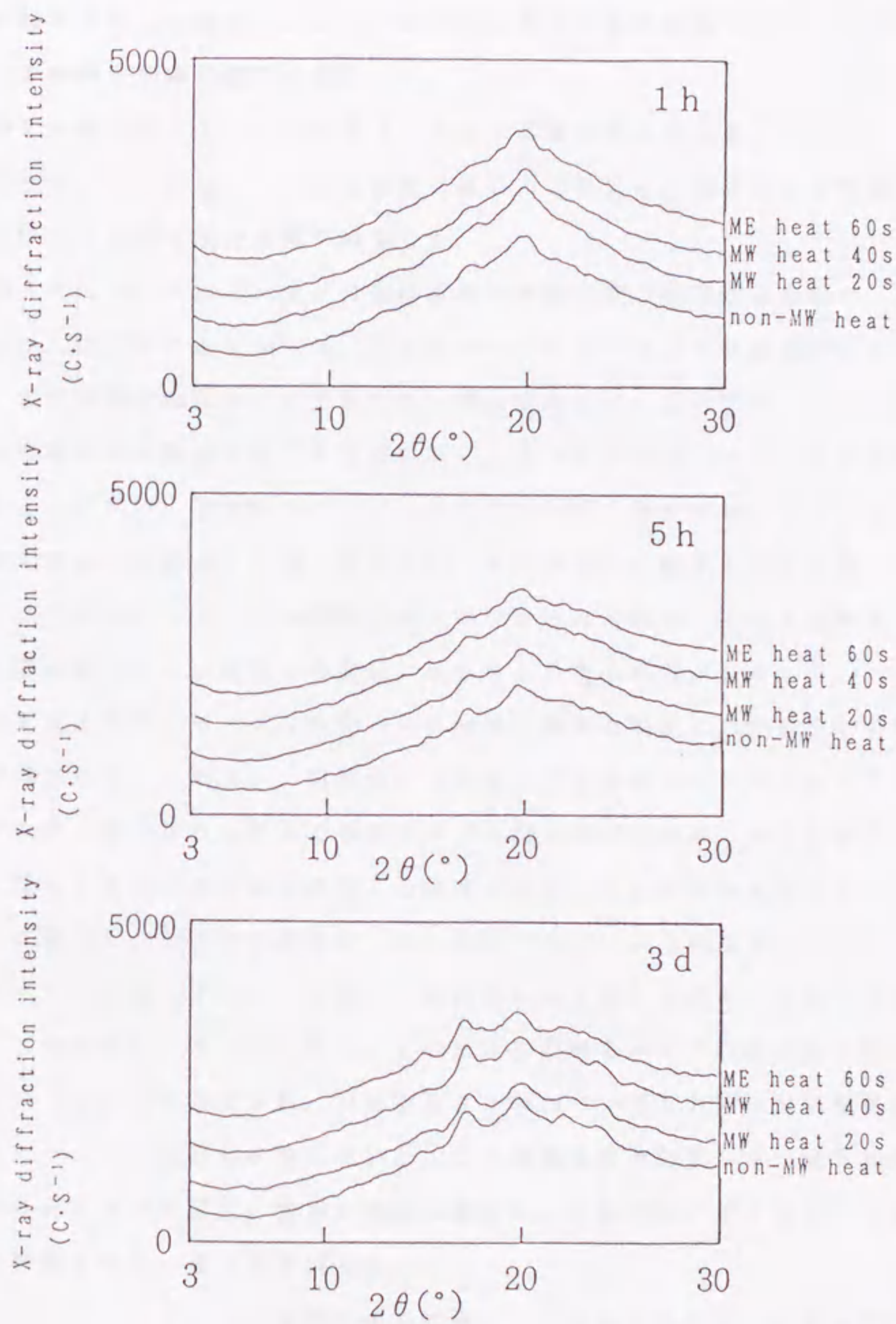


図 2 3 MW 加熱バンの X 線回折結果



形が観察され、対照のパンに比べB図形の表れる順序は同じであったが、表れる時期が全体に非常に遅かった。

図24に対照とモノグリ添加パンの水分含量の結果を示す。これより、対照とモノグリ添加パンで水分含量にほとんど差はなく両者ともMW加熱60秒で5%程度水分含量が減少した。

図25にパン中のデンプンの保存経時での糊化度の測定結果を示す。これより、以下のことが判った。①対照のパンに比べモノグリ添加パンでは、モノグリ糊化抑制のため非常に低い糊化度を示す。②対照のパンでは経時的に糊化度が急激に低下するのに対し、モノグリ添加パンではその変化がほとんどない。③対照のパンではMW加熱時間が長くなるに従って保存1時間目の糊化度がより高い値を示し、その後急激に低下するのに対し、モノグリ添加パンではこの糊化度の上昇がほとんどない。④MW加熱後の糊化度の変化とパンの硬さの変化にはかなりの負の相関がある。

図26に対照、モノグリ添加パンのMW加熱無と加熱60秒のパンの電顕写真を示す。これより、対照のパンではMW加熱無のパンにおいてすでにデンプン粒（球状に見えるのがデンプン粒と考えられる）が形が崩れていて粒らしきものがわずかに見える程度であり、それがMW加熱によってさらに進行し、デンプン粒はまったく観察できないようになり、全体にのっぺりした状態（デンプンの糊化、溶出のためと考えられる）になっている。これに対し、モノグリ添加パンのMW加熱無のパンでは粒の形を残したデンプンが多数観察され、MW加熱60秒のパンでも対照のMW加熱無以上にデンプン粒が形を残していた。この電顕観察の結果から、MW加熱によりデンプンの糊化、溶出が急激に進行し、それがモノグリによってかなり抑制されていることが判った。

以上のことから、MW加熱による対照パンの物性変化には、肥後ら<sup>39)</sup>によって述べられているMW加熱による水分蒸発をとまなうデンプンの糊化、溶出による軟化、その後の溶出デンプンのゲル化が大きく関係していると



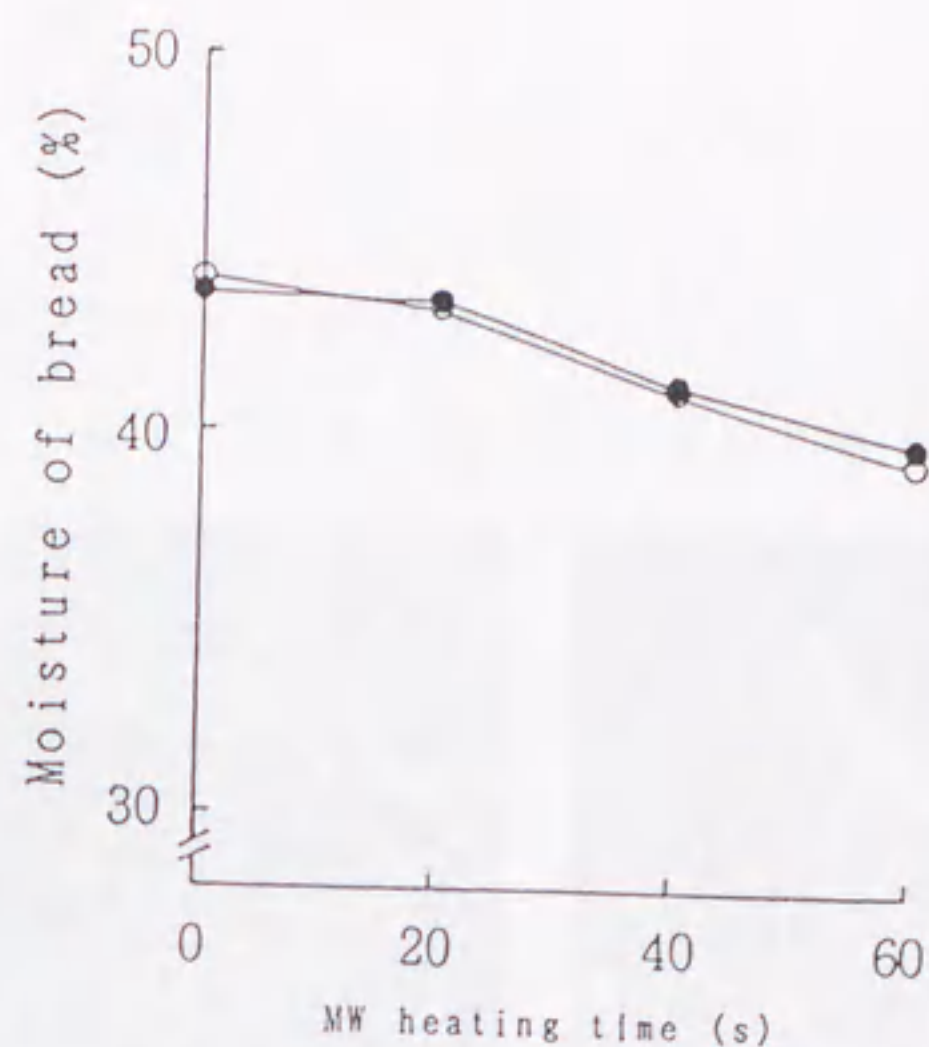


図 2 4 MW加熱パンの水分含量

○: 対照  
●: モノグリ添加

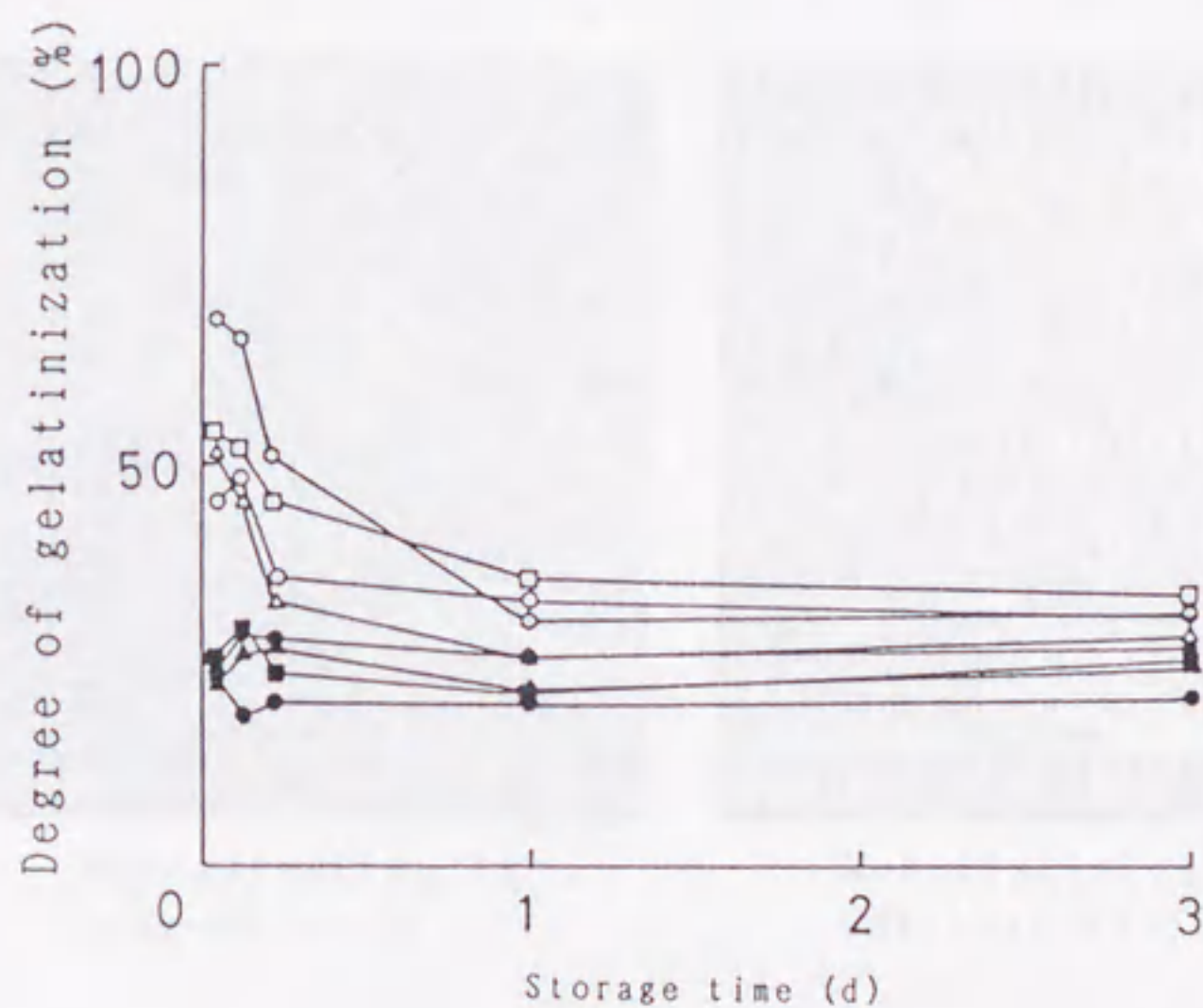


図 2 5 MW加熱パンの糊化度の変化

○: 対照 (MW 加熱無)  
●: モノグリ添加 (MW 加熱無)  
△: 対照 (MW 加熱 20 秒)  
▲: モノグリ添加 (MW 加熱 20 秒)  
□: 対照 (MW 加熱 40 秒)  
■: モノグリ添加 (MW 加熱 40 秒)  
○: 対照 (MW 加熱 60 秒)  
●: モノグリ添加 (MW 加熱 60 秒)





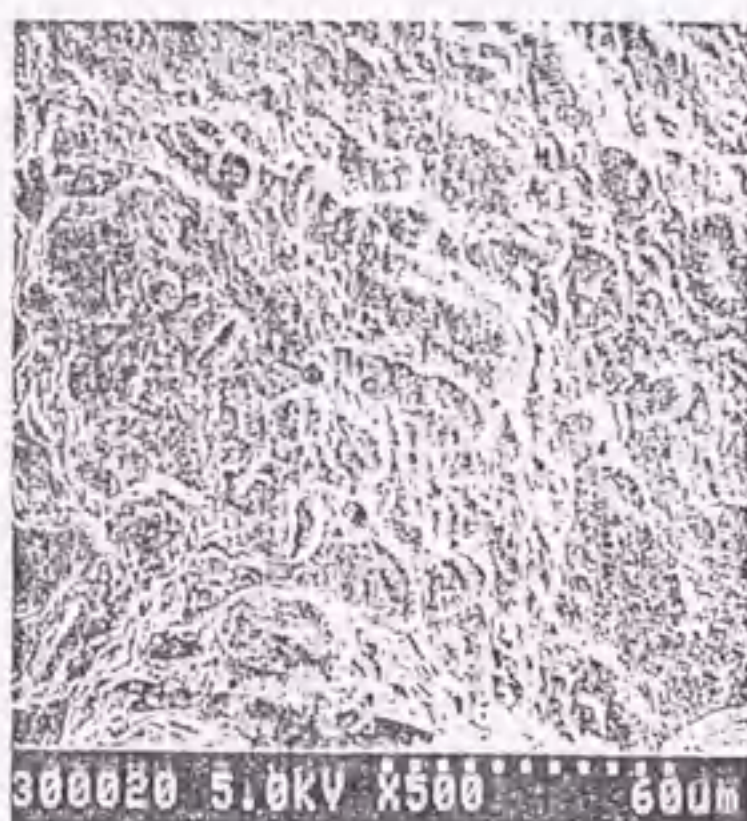
Control(non-MW heat)



Control(MW heat 60s)



Monoglyceride 1%  
(non-MW heat)



Monoglyceride 1%  
(MW heat 60s)

図 2 6 M W 加 熱 バ ン の 電 顕 写 真



考えられ、特にMW加熱後の短時間の硬化現象については、これによってよく説明できると考えられる。しかしながら、急激な硬化以後（保存5時間以後）の比較的緩やかな硬化、デンプンの溶出、ゲル化が非常に抑制されていると考えられるモノグリ添加パンのMW加熱による破断力の上昇の現象を肥後ら<sup>39)</sup>のモデルによるデンプンの糊化、溶出、ゾル化その後のゲル化だけでは十分に説明できないと考えられる。

## 2. デンプンゲルでの検討

対照、モノグリ添加パンでの検討から、MW加熱後のパンの物性変化に対して、デンプンが大きく関与していることが判った。しかしながら、パンは主成分としてデンプンとグルテンを含む複雑な複合体であるので、MW加熱後の物性変化にデンプンがどの程度関与しているかをより明確にするために、モノグリ添加、無添加デンプンゲル（対照）のMW加熱後の物性変化、老化について検討した。

図27、図28にMW加熱後の保存経時のデンプンゲルの硬さ及び破断力の測定結果を示す。これより、MW加熱による軟化その後の急激な硬化、破断力の上昇、これらの現象のモノグリ添加による抑制等基本的にはパンの場合と同様の傾向を示した。しかしながら、一つ異なる点はパンの場合モノグリ添加でも、MW加熱による破断力の上昇を完全に抑制できなかったのに対し、デンプンゲルの場合にはモノグリ添加によってMW加熱による破断力の上昇がほとんど起こらないことである。また、結果は示さないが、デンプンゲルのX線回折の結果はデンプンの老化にともなうB図形の出現がパンの場合より早かった以外パンの場合と対照、モノグリ添加どちらもほぼ同様の結果を示した。

このことから、MW加熱後の対照のパンの物性変化に対するデンプンの関与については以下のように考えられる。①MW加熱直後のパンの軟化そ



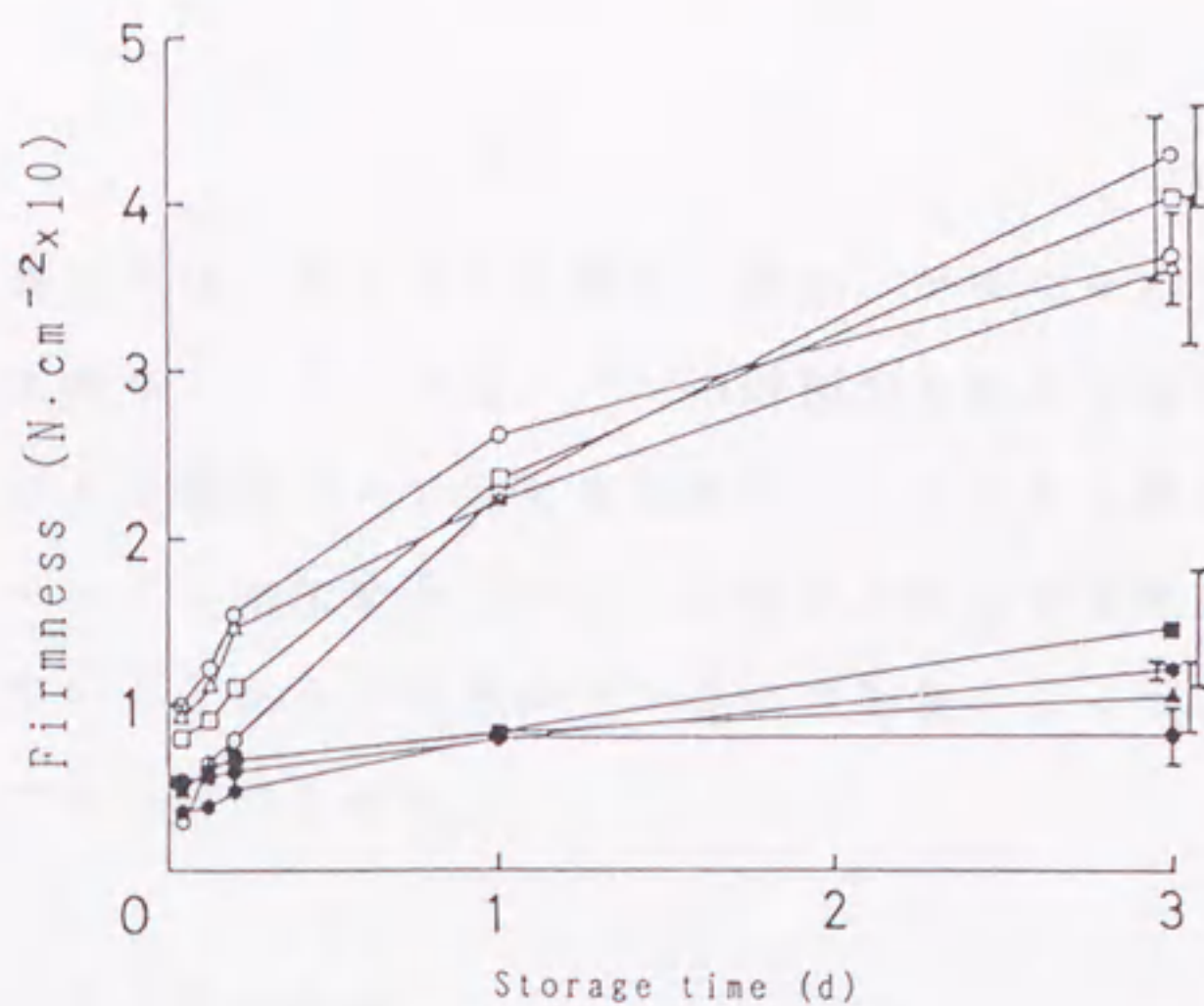


図 2.7 MW加熱デンプンゲルの硬さの変化

- : 対照 (MW 加熱無)
  - : モノグリ添加 (MW 加熱無)
  - △: 対照 (MW 加熱 30 秒)
  - ▲: モノグリ添加 (MW 加熱 30 秒)
  - : 対照 (MW 加熱 60 秒)
  - : モノグリ添加 (MW 加熱 60 秒)
  - : 対照 (MW 加熱 90 秒)
  - : モノグリ添加 (MW 加熱 90 秒)
- 垂直のバーは標準偏差である。

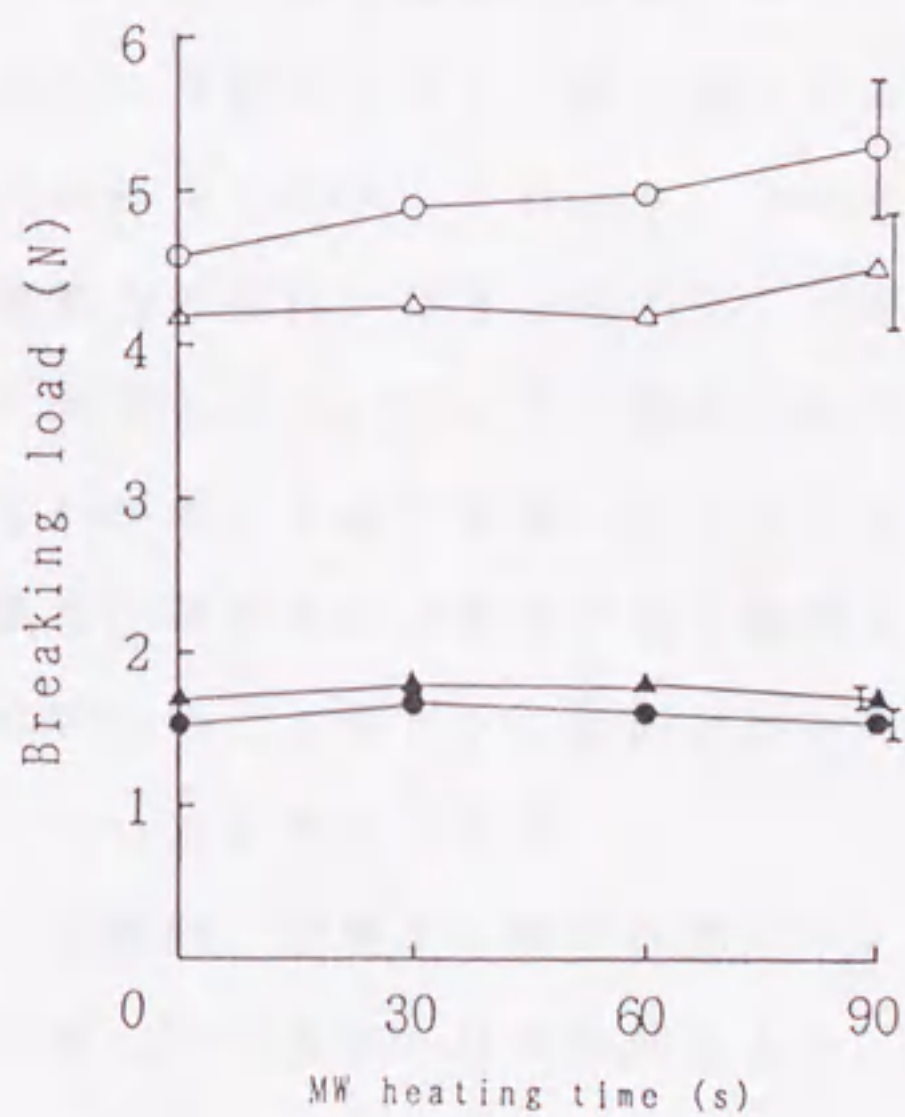


図 2.8 MW加熱デンプンゲルの破断力の変化

- : 対照 (保存 1 h)
  - : モノグリ添加 (保存 1 h)
  - △: 対照 (保存 5 h)
  - ▲: モノグリ添加 (保存 5 h)
- 垂直のバーは標準偏差である。



の後の急激な硬化には、デンプンの糊化、溶出、ゲル化その後のゾル化が大きく関係しており、これにより、パンの破断力もかなり上昇すると考えられる。②モノグリ添加パンではMW加熱によってかなり破断力が上昇したのに対し、モノグリ添加デンプンゲルの破断力がMW加熱によってもほとんど変化しないことから、対照のパンのMW加熱による破断力の上昇はデンプンだけでは説明できない。

### 3. グルテンゲルでの検討

パンのMW加熱後の物性変化に対するグルテンの寄与を明らかにするために、モノグリ添加、無添加のグルテンゲル（対照）について検討を行った。

図29に、MW加熱後のグルテンゲルの保存経時での硬さの測定結果を示す。これより、グルテンゲルではMW加熱、モノグリ添加の有無にかかわらず経時で硬さに大きな変化はなく、若干硬くなる程度であった。

図30に、破断力の結果を示す。これより、グルテンゲルにおいても、MW加熱によって破断力の値はかなり上昇することがわかる。そして、デンプンゲルと大きく異なる点は、モノグリ添加ゲルでもこの破断力値の上昇が対照ほどではないが起こる点である。このことはモノグリ添加パンにおいても、MW加熱後の破断力の上昇を十分に抑制できなかったことと合わせて考えると、MW加熱によるパンの破断力の上昇には、パン中のグルテンが大きく関与していると考えられる。

図31には、MW加熱無、加熱90秒の対照、モノグリ添加のグルテンゲルの電顕写真を示す。これより、MW加熱により、グルテンネットワークに変化があり、特に対照のMW加熱90秒のグルテンゲルでは、他のゲルに比べグルテンが収縮したようになっており、ネットワークが密になっているように見える。



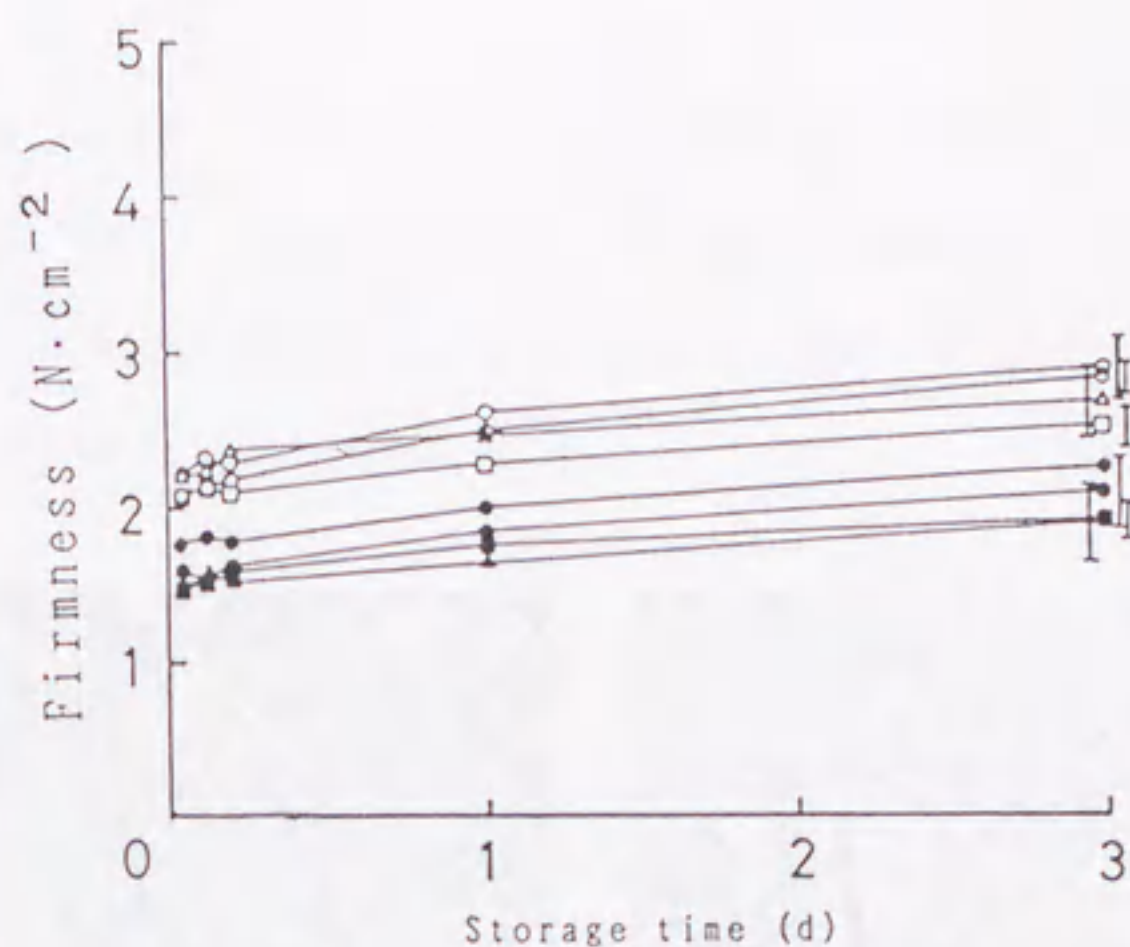


図 29 MW加熱グルテンゲルの硬さの変化

- : 対照 (MW 加熱無)
  - : モノグリ添加 (MW 加熱無)
  - △: 対照 (MW 加熱 30 秒)
  - ▲: モノグリ添加 (MW 加熱 30 秒)
  - : 対照 (MW 加熱 60 秒)
  - : モノグリ添加 (MW 加熱 60 秒)
  - : 対照 (MW 加熱 90 秒)
  - : モノグリ添加 (MW 加熱 90 秒)
- 垂直のバーは標準偏差である。

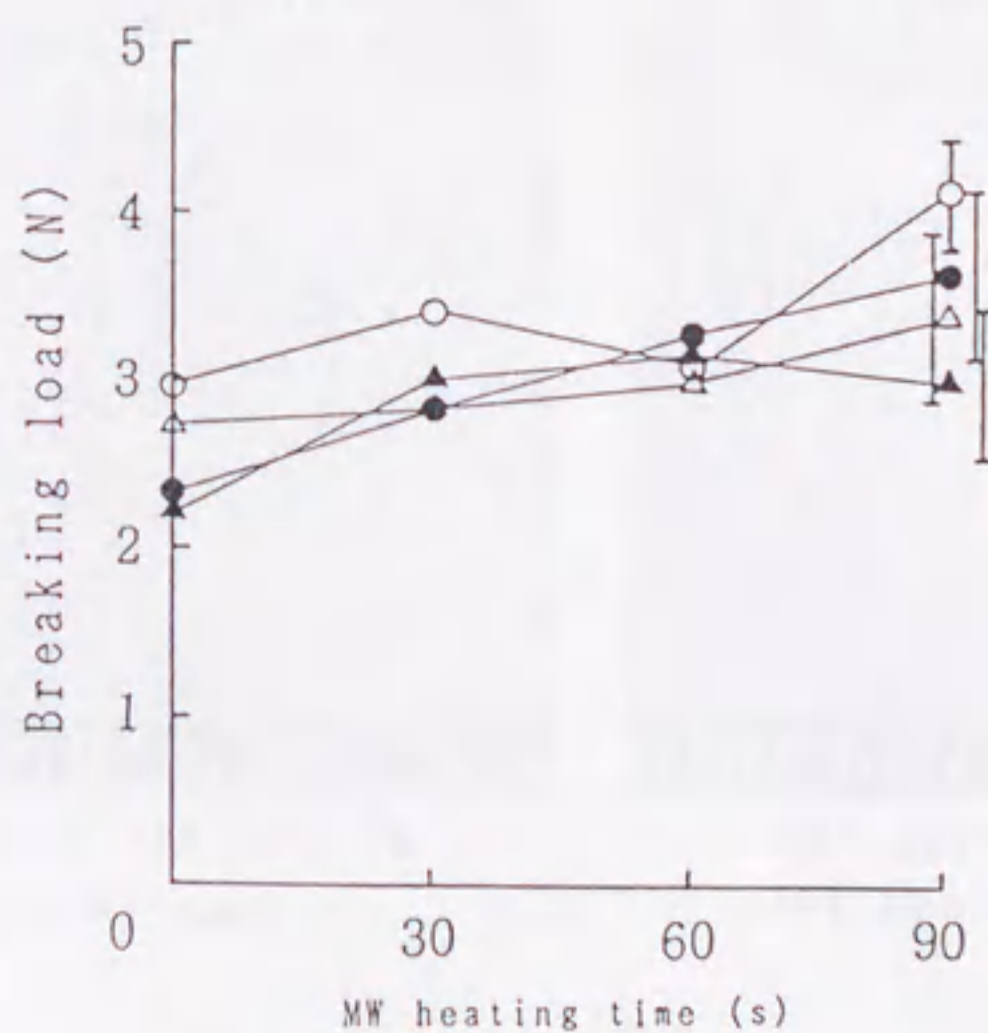


図 30 MW加熱グルテンゲルの破断力の変化

- : 対照 (保存 1h)
  - : モノグリ添加 (保存 1h)
  - △: 対照 (保存 5h)
  - ▲: モノグリ添加 (保存 5h)
- 垂直のバーは標準偏差である。





Control(non-MW heat)



Control(MW heat 90s)



Monoglyceride 1%  
(non-MW heat)



Monoglyceride 1%  
(MW heat 90s)

図 3 1 MW加熱グルテンゲルの電顕写真



還元剤を添加しているので、パン中のグルテンの状態とは異なる系ではあるが、グルテンゲルでの検討結果から、MW加熱後の対照のパンの物性変化に対するグルテンの寄与は次のように考えられる。まず一つは、グルテンゲルが保存経時で硬さに大きな変化がないこと、またMW加熱によってもそれに大きな変化がないことから、対照のパンの硬化にはあまり影響していないと考えられる。もう一つは、MW加熱によってグルテンゲルとパンの破断力は上昇し、かつこれがモノグリ添加でも完全には抑制できないことから、対照のパンのMW加熱による破断力の上昇にはデンプンと同程度グルテンが関与していると考えられる。

#### 4. MW加熱パンの物性変化に対するデンプン、グルテンの関わりと物性変化機構

モノグリ添加、無添加のパン、デンプンゲル、グルテンゲルのMW加熱後の物性変化に関する上記の検討結果から、MW加熱後の対照のパンの物性変化機構を考えてみると次のように考えられる。

①MW加熱後短時間（保存5時間まで）のパンの軟化後の急激な硬化には、MW加熱後のパンの物性変化とデンプンゲルのそれがよく似ていること、パン中のデンプンの糊化度の変化が加熱後5時間までに急激に起こること、Schoch<sup>60)</sup>のモデルから考えて主にデンプン中のアミロペクチンの老化によってより大きく表れると考えられるB図形のピーク（ $2\theta$ ,  $17^\circ$ 付近）の変化が加熱後短時間では比較的少ないことから、パン中のデンプンの加熱による水分蒸発を伴う軟化後の硬化が関与しており、肥後ら<sup>39)</sup>によって報告されている溶出デンプンのアミロースの結晶化を伴うゾルからゲルへの変化の寄与が大きいと考えられる。

②初期の急激な硬化以後のある程度緩やかなパンの硬化は、パンの物性変化とデンプンゲルのそれが似ていること及びX線回折によるデンプンの



老化ピークの変化から、パン中のデンプン主に、アミロペクチンの結晶化（老化）によると考えらる。そして、X線回折からデンプンの老化ピークの出現の遅いMW加熱時間の長いパンがより急激に硬くなる理由は、長い加熱により多くの水分蒸発とデンプンの溶出が起こり、より老化の速い低水分のパンとなる<sup>17)</sup>と共に、水分含量の少ない多量に溶出したデンプンゲルが一度に老化するためであると考えられる。

③MW加熱後の破断力の上昇には、モノグリ無添加のデンプンゲル、グルテンゲルのMW加熱による破断力の上昇の結果より、デンプン、グルテン両方が同程度関与しており、前者はデンプンの糊化、溶出によってそれが起こり、後者はグルテンネットワークの強化によってそれが起こると考えられる。そして、デンプンについては、モノグリ添加によりその関与をほぼ完全に抑えられるが、グルテンのMW加熱による破断力上昇はモノグリ添加によっても完全に抑制できない。

この様に、MW加熱によるパンの物性変化現象は非常に複雑であり、MW加熱によるデンプンの軟化にともなう糊化、溶出、ゾル化その後の硬化をとともなうゲル化、結晶化（老化）、グルテンネットワークの強化、水分蒸発等の現象が短時間に複雑にからみあって起こるため、現象の解明をむずかしくしてきた。

しかしながら本研究により、パンの軟化と硬化には主にデンプン、破断力の上昇にはデンプン、グルテン両方が関与しており、特に後者については、グルテンの寄与度がかなり高いことが判ってきた。また、デンプンについては、ゾル化したデンプンのゲル化による硬化とデンプンの結晶化（老化）が同時に進行し、硬化の初期はゲル化による硬化が主で、その後の硬化は結晶化が主であることが判明した。また、デンプンの軟化とその後の硬化、破断力上昇については、モノグリ添加によってほぼ抑制できることが判明した。

本研究では、MW加熱後の対照のパンの物性変化機構の解明を主眼に研



究を進めたため、ここで作成したMW加熱後の物性変化の少ないモノグリ添加パンは、風味、食感等から商品性という意味ではまだ不十分である。この点については、本研究で判った知見を基に、モノグリ以外の乳化剤、酵素等の素材、パンの製法の検討を通して商品性があり、かつMW加熱後の物性変化の少ないパンが開発できると考えている。



#### 5. 4 結 論

特異な物性変化を示すMW加熱後のパンについて、水分蒸発や温度変化のない系で保存した場合の物性変化について、モノグリ添加、無添加パン、デンプンゲル、グルテンゲルを用い、パン中の主成分であるデンプン、グルテンの関わりとその物性変化機構について検討した結果、以下のことが判明した。

(1) MW加熱後短時間の急激なパンの硬化には、水分蒸発をともなうデンプンの軟化その後の硬化が関係しており、デンプンのゾルからゲルへの変化の寄与が大きい。

(2) 初期の急激な硬化以後の比較的緩やかなパンの硬化は、パン中のデンプンの結晶化(老化)によると考えられる。

(3) MW加熱パンの破断力の上昇には、デンプン、グルテンが同程度関与しており、前者はデンプンの糊化、溶出、ゾル化後の急激なゲル化によって、後者はグルテンネットワークの強化によってそれが起こると考えられる。



## 第6章 MW加熱処理された食パンの老化に関する速度論的な解析

### 6.1 緒言

5章でMW加熱パンの老化（物性変化）機構について、食品化学的に検討し、MW加熱後の急激なパンの硬化にはパン中のデンプンのゾルからゲルへの変化の寄与が大きく、その後の比較的緩やかなパンの硬化にはパン中のデンプンの老化が大きく影響していることを報告した。

しかしながら、上記の食品化学的アプローチでMW加熱パンの老化の機構、特に老化速度について解析を行うことには限界がある。その理由は、MW加熱によって、パンからの水分蒸発、デンプンの再糊化、溶出等が起こり、その変化がMW加熱時間によって大きく異なるため通常のパンとMW加熱時間の異なるパンの老化を単純に比較することが困難だからである。

そこで、本章では、3章で導出したパンの老化に関するモデルをMW加熱パンの老化速度解析に応用し、まず、老化速度定数という共通の指標で種々の水分含量の通常のパンとMW加熱パンの老化速度を比較し、その老化速度が通常のパンとどのように異なるかについて検討した。そして、次に、種々の水分含量のデンプンゲルの老化速度の解析から、MW加熱パンの老化速度上昇に対するデンプンの老化の影響とその機構について若干の検討を行った。



## 6. 2 パン，デンプンゲルの老化速度定数の決定

3. 2 と同様の式を用いて，各種パン，デンプンゲルの老化速度定数を求めた。

## 6. 3 実験方法

### 1. 製パン配合及び製パン条件

5. 2 の方法に従って，ショートニング 5 % 添加の対照のパンの配合で製パンを行った。

### 2. MW 加熱及び乾燥パンの調製法

MW 加熱パンの調製は 5. 2 の方法に従って行った。乾燥パン（水分の量の減少したパン）の調製は，40℃，相対湿度 50 % のホイロ（マジックキャビネット，モデル M-62EX，協同電熱製）中で一定時間保存することによって行った。

### 3. パンの硬さ測定法

5. 2 の方法に従って測定した。

### 4. 小麦デンプンゲルの調製法

小麦デンプンゲル（デンプンゲル）は，5. 2 の方法に従ってドウコーダーによりデンプンと水を 95℃，25 分ミキシングすることによって作



成した。デンプンゲルの水分含量の調製は、水とデンプンとの割合を変えることによって調製した。ただし、38.2%の低水分のゲルをこの方法によって直接作成することは困難であったため、41.0%のゲルを作成後さらにドウコーダーの蓋を開け4分ミキシングすることによって水分を蒸発させて調製した。

#### 5. デンプンゲルの硬さ測定法

5. 2の方法に従って測定した。なお、保存条件、測定時間間隔はパンの場合と同様に行った。

#### 6. 水分含量の測定とパンクラム、デンプンゲルのX線回折法

水分測定、X線回折共に硬さ測定に用いたのと同じサンプルを用い5. 2と同様の方法によって測定した。



## 6. 4 実験結果及び考察

### 1. MW加熱パンと乾燥パンの老化と老化速度定数の決定

図3-2にMW加熱パンの老化（硬さの経時変化）を示す。これより、MW加熱によってパンは一度柔らかくなった後急激に老化した。老化速度定数の結果を図3-3に示す。これより老化速度定数はMW加熱時間が増加するに従って大きくなった。この結果はMW加熱パンで経験的に知られている急激な硬化現象とも一致するものである。次に、MW加熱パンにおける老化速度定数に対する水分蒸発の影響を明らかにするために種々の水分含量の乾燥パンの老化速度定数を同様の方法によって決定し、MW加熱パンのそれと比較した。その結果も図3-3に示す。これより、乾燥パンの老化速度は、水分含量の低下に伴って同様に増加した。このことから、MW加熱されていない通常のパンにおいても水分含量の低下によって老化速度が大きくなることが判った。

図3-3から、MW加熱、乾燥パンの老化速度定数と水分含量の関係はほぼ一つの直線上にあり高い相関があることがわかる。そしてこの直線は以下の式(4)で表現できその相関係数は0.93と高いものであった。なお、 $k$ は老化速度定数、 $w$ は水分含量である。

$$k = (-4.42w + 215.61) \times 10^{-2} \quad \text{--- (4)}$$

この結果から、MW加熱パンの老化速度の上昇は、MW加熱による水分蒸発の結果としてのパンの水分量の低下によって起こると考えられる。

### 2. MW加熱、乾燥パンのX線回折パターンの結果



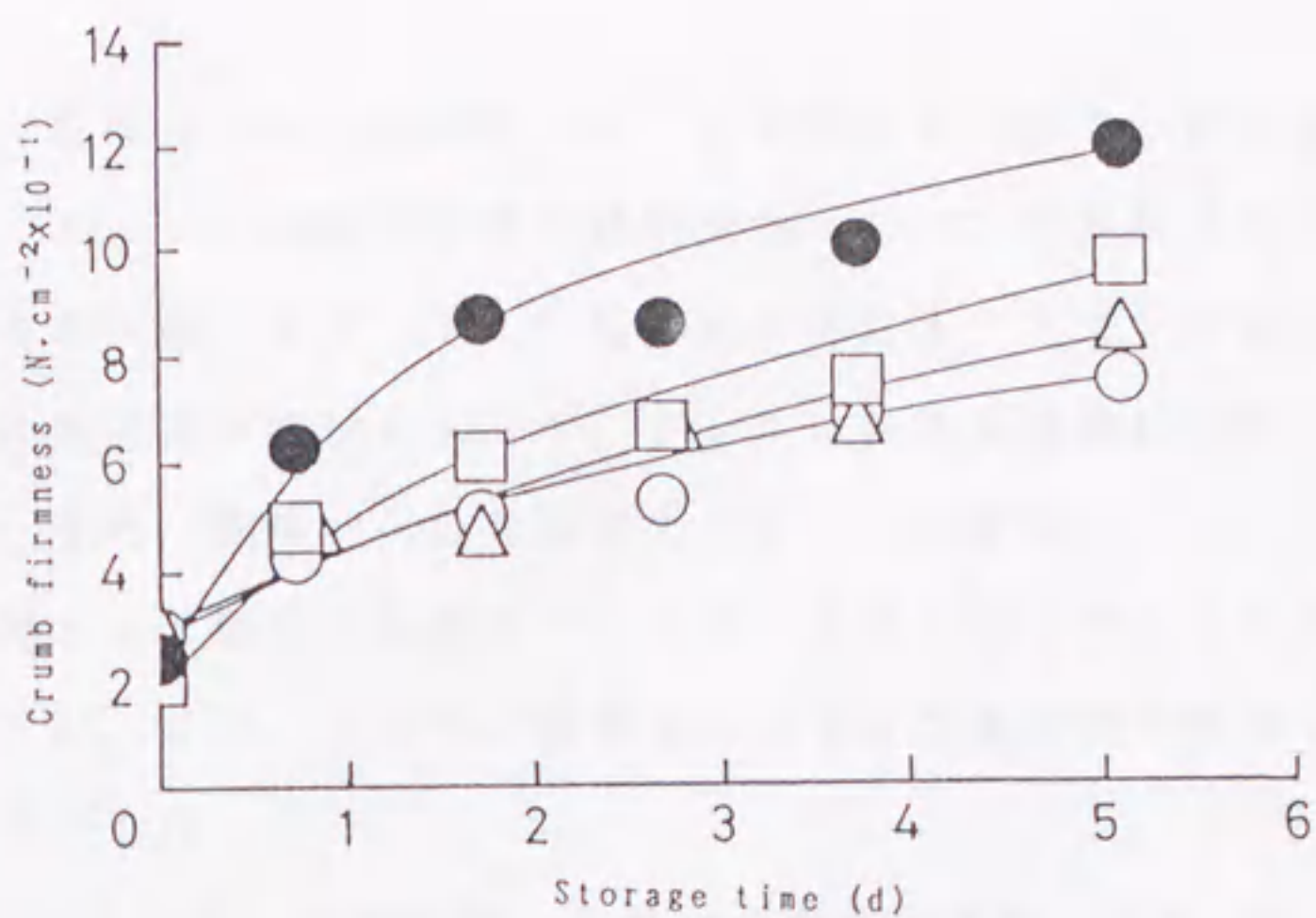


図 3 2 MW加熱パンの硬さの変化

- : 対照 (MW加熱無)
- △: MW加熱20秒
- : MW加熱40秒
- : MW加熱60秒

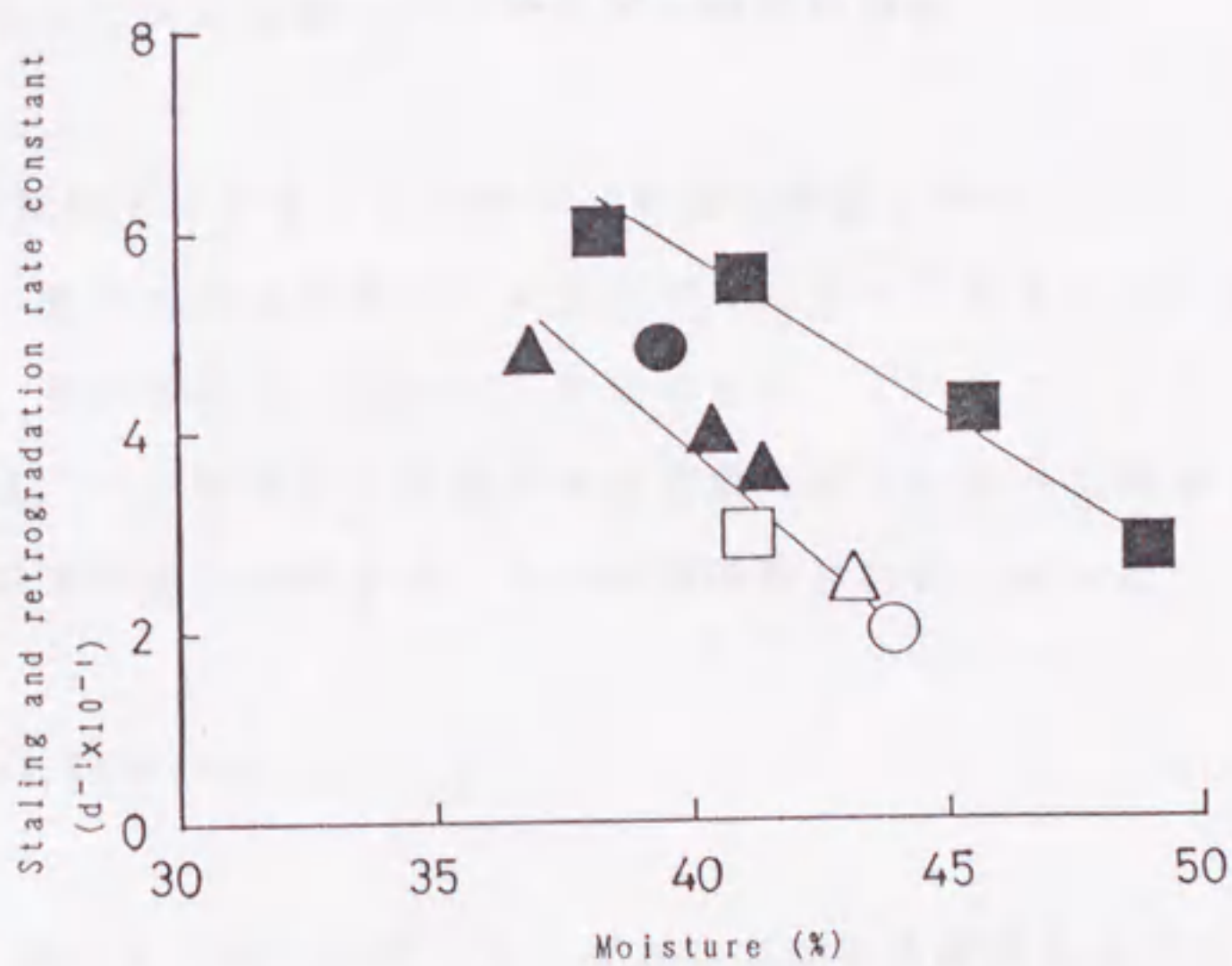


図 3 3 パンとデンプンゲルの老化速度定数と水分含量との関係

- : 対照 (MW加熱無)
- △: MW加熱20秒
- : MW加熱40秒
- : MW加熱60秒
- ▲: 乾燥パン
- : デンプンゲル



MW加熱，乾燥パンのX線回折パターンを図34に示す，MW加熱パンにおいては，デンプンの初期の糊化状態が各々のパンで異なるから，単純に比較はできないが， $2\theta$ ， $17^\circ$ 付近にみられるデンプンの老化ピークから，MW加熱時間の増加によって，デンプンの老化速度が大きくなる傾向があった．また，乾燥パンのX線回折パターンの変化は，デンプンの老化によって起こるB図形が初期のパンにおいて既に弱く現れていることから小さかったが， $2\theta$ ， $17^\circ$ の経時変化は水分含量の減少によって大きくなる傾向を示した．

これらの結果から，MW加熱，乾燥パンの老化速度は主にパン中のデンプンの老化速度によって影響され，それはパンの水分含量の低下によって増大すると考えられる．

### 3. 異なった水分含量のデンプンゲルの老化速度

水分含量低下によるMW加熱パンの老化速度上昇の原因をより明確にするために，種々の水分含量のデンプンゲルについて同様に老化速度の解析を行った．その結果を，図33，35に示す．これより，デンプンゲルの老化速度は，パンの場合と同様に水分含量の低下に従って増加した．その関係は，以下の式で表現され，その相関係数は0.99であった．

$$k = (-2.51w + 156.21) \times 10^{-2} \quad \text{----- (5)}$$

また，図35に示したデンプンゲルのX回折の結果からデンプンの老化を示すB図形の出現は，水分含量の増加によって遅れる傾向であった．このことから，水分含量が高ければ高いほどデンプンの結晶化がより遅い速度で進むと考えられる．この結果は，DSCによって異なる水分含量のデンプンゲルの老化に伴う変化を報告したZelezna<sup>66)</sup>の報告とも一致する



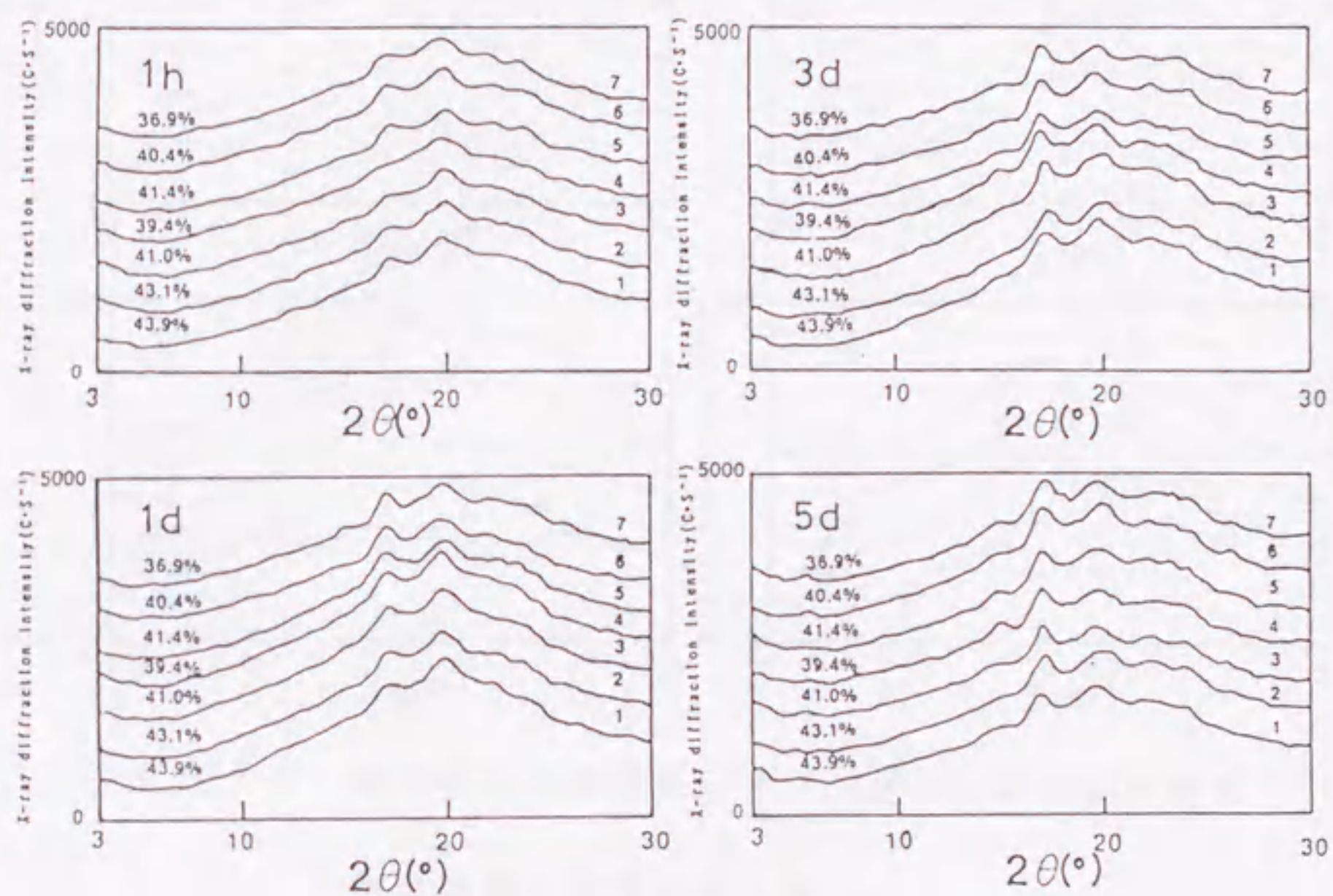


図 3 4 M W 加熱，乾燥パンの X 線回折結果

対照 (M W 加熱無， 1 )  
 M W 加熱 2 0 秒 ( 2 )  
 M W 加熱 4 0 秒 ( 3 )  
 M W 加熱 6 0 秒 ( 4 )  
 乾燥パン ( 5 ~ 7 )

水分含量は図中に示した。



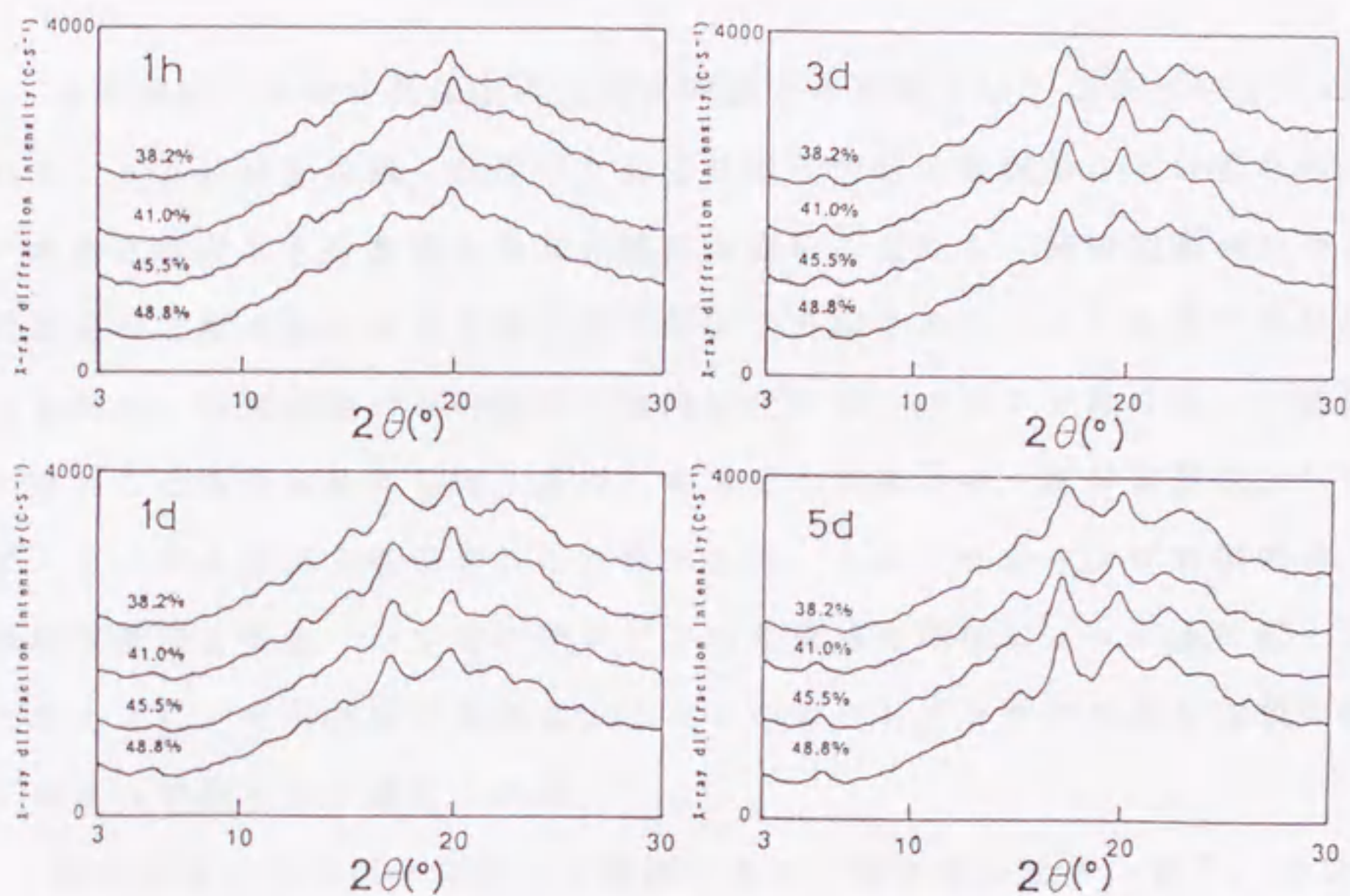


図 3 5 種々の水分含量のデンプンゲルの X 線回折結果

水分含量は図中に示した。



ものである。

#### 4. MW加熱パンの老化速度上昇に関する要因

MW加熱パンの老化速度の上昇に関する要因は以下のようにまとめられる。(1) MW加熱、乾燥パンの老化速度定数の解析から、いずれのパンの老化速度も水分含量と非常に相関が高いことから、MW加熱パンの老化速度の上昇は主に水分含量の低下によって起こる。(2) 5章での検討結果から、MW加熱パンの硬さの経時変化には、グルテンはほとんど関係しないことを明らかにした。また、本章での実験から、水分含量の少ないデンプンゲルは速く老化することを示した。このことから、MW加熱パンの老化速度上昇は、パン中のデンプンの老化速度増加によって主に起こると考えられ、それはMW加熱によるパン中のデンプンゲルの水分含量の低下によって起こると考えられる。

MW加熱されたパンの変化は複雑であり、糊化度の上昇、低下、結合水の減少その後の急激な増加、水分含量の低下のような多くの変化が同時に起こる。そのため、MW加熱、未加熱のパンの物性変化を単純に比較することによって、MW加熱パンの急激な老化の現象を定量的に解明することは困難であった。それは糊化度、水分含量等の異なるパンを比較しなければならないからである。しかしながら、速度論的解析手法の導入により、異なる糊化度、水分含量のパンの老化の比較が老化速度定数という同じ指標で可能になった。その結果、水分含量の低下がMW加熱パンの老化速度上昇の主要因であることが明らかになった。



#### 6. 4 結 論

MW加熱パンの急激な老化のメカニズムが速度論的解析手法を用いて解析され、パン及びデンプンゲルの老化速度定数が決定された。その結果

(1) MW加熱はパンの老化速度を上昇させ、それは、MW処理によるパンの水分含量の低下によって引き起こされる。(2) 低水分のパンの老化速度の上昇は主にパン中のデンプンゲルの老化速度の上昇のためであり、それは、パン中のデンプンゲルの水分含量の低下の結果である。



## 第7章 $N^{\alpha}$ -ポリアシル- $N^{\epsilon}$ -L-リジン誘導体の合成

### とパンでの抗菌活性

#### 7.1 緒言

前章までは、パンの保存中の劣化の内、物性面での変化である老化について、通常のパンとMW加熱した特殊なパンの検討内容を報告した。

一方、この老化と共にパンの保存中の劣化で大きな問題は微生物による腐敗である。この腐敗防止については、既に述べたようにプロピオン酸、酢酸とその塩等について、これまで検討が行われているが<sup>43)-49)</sup>、安全で食品に添加でき、耐熱性があり、パンの風味に影響を与えない適当な防腐剤が少ないことから、これまでそれほど研究は行われていない。

そこで、本章では、最近広い抗菌スペクトルと安全性から食品工業での抗菌剤としての有用性が注目されている $\epsilon$ -ポリリジン（以下 $\epsilon$ -PL）とそれの $\alpha$ -アミノ基をアシル化したアシル化化合物について、パンでの抗菌作用、腐敗防止について検討した。 $\epsilon$ -PLは Streptomyces albulus によって生産されアミノ酸であるリジンが縮合してできたポリペプチドであるが、その唯一の欠点は若干苦味があることである。<sup>67), 68)</sup> そこで、この $\epsilon$ -PLの苦味の消去とその抗菌活性の向上の両方の目的で、もともと抗菌活性のあることが知られている各種脂肪酸で $\epsilon$ -PLの $\alpha$ -アミノ基をアシル化した化合物について、パンでの抗菌活性と苦味について検討した。そして、種々のアシル化化合物の検討結果から、その抗菌活性と脂肪酸鎖長、アシル化度の関係について考察した。



## 7. 2 実験方法

### 1. $\epsilon$ -PLのアシル化化合物の合成

チッソ（株）製  $\epsilon$ -PL 25%水溶液（11.4 g, 1.0 mmol）を水100 mlに添加し25℃で攪拌し、それにTHF 30 mlに溶解したラウリン酸クロライド（5.03 g, 23.0 mmol）と水10 mlにNaOH（0.92 g, 23.0 mmol）を含むNaOH溶液を徐々に上記  $\epsilon$ -PL溶液に加え、25℃で2時間攪拌した。その後沈澱を集め、水とエチルアルコールで二度洗浄し60℃で真空乾燥した。生産物（化合物2）は6.72 gが得られ、その構造は元素分析とI-Rスペクトルによって確認した。その他のアシル化化合物（化合物1と3）は、それぞれに対応するアシルクロライドを用いて収率（88.5%～98.0%）で同様の方法によって調製した。また、 $\alpha$ -アミノ基の約50%がアシル化された化合物の調製については、 $\epsilon$ -PL中の $\alpha$ -アミノ基の約半分だけをアシル化するように、アシルクロライドを $\alpha$ -アミノ基の量に対して半等量使用して同様の方法によって行った。化合物の元素分析から、アシル化度は43.5%～47.8%であり、反応収率は82.1%～91.0%であった。

### 2. $\epsilon$ -PLとそのアシル化化合物の食パンによる抗菌活性測定

抗菌活性の測定は、これらの化合物を食パン製造時の生地ミキシング中に小麦粉に対して0.5（w/w）添加することによって測定した。食パンはワンローフ型のパンが2.2の方法に準じて調製された。抗菌活性は、作成されたパンを2 cmにスライスしビニール袋中で25℃で12日間保存し、カビの発生状態を観察することによって測定した。



### 3. $\epsilon$ -PL とそのアシル化化合物の苦味の評価

$\epsilon$ -PL と合成によって得られたそのアシル化化合物の 25% 液を直接なめ、3 人のパネラーによる官能評価によって評価した。また、同様に抗菌活性評価用に調製したパンについても、直接パンを食べ評価した。



### 7. 3 実験結果及び考察

#### 1. $\epsilon$ -PLとそのアシル化化合物の食パンでの抗菌活性

食パンでの $\epsilon$ -PLとそのアシル化化合物の抗菌活性の測定結果を表7に示す。これより、 $\epsilon$ -PLがかなりの抗菌活性を示し、それ以上にそのアシル化化合物は抗菌活性を示した。そして、アルキル基の長さの増加は、よりカビに対する抗菌活性を増加させ、アミノ基が100%アシル化された化合物はその50%アシル化された物に比べより強い抗菌活性を示した。

この結果から、 $\epsilon$ -PLの $\alpha$ -アミノ基はその抗菌活性にほとんど関係していないと考えられる。また、アシル化した化合物は $\epsilon$ -PLよりも水に不溶性であったが、抗菌活性は $\epsilon$ -PLより強くこのことは非常に興味深いことである。いずれにしろ、焼成食品である食パンにおいて、抗菌活性がかなり強く安全である $\epsilon$ -PL以上にそのアシル化化合物の抗菌性が強いことは、これらの化合物の抗菌剤としての有効性を示している結果である。

#### 2. $\epsilon$ -PLとそのアシル化化合物の苦みの評価

$\epsilon$ -PLとそのアシル化化合物の25%液の苦味の官能評価結果を表8に示す。これより、 $\epsilon$ -PLは若干苦味を呈するのに対し、いずれのアシル化化合物も $\epsilon$ -PL以下の苦味しか示さず、特に100%アシル化した化合物はまったく苦味を呈しなかった。なお、パンの苦味評価もほぼ25%液の場合と同様の結果であった。

#### 3. $\epsilon$ -PLとそのアシル化化合物のパンの抗菌剤としての可能性



表7  $\epsilon$ -PL またはそのアシル化化合物を含有する食パンの保存テスト

保存日数 (日)	5	6	7	8	9	10	11	12
対照 (無添加)	—	±	+	+	++	++	++	++
N <sup>ε</sup> -ホ <sup>*</sup> リー-リジ <sup>*</sup> ソ	—	—	±	±	+	++	++	++
N <sup>α</sup> -ホ <sup>*</sup> リー-カフ <sup>*</sup> リリル-N <sup>ε</sup> -ホ <sup>*</sup> リー-リジ <sup>*</sup> ソ(1)	—	—	—	—	—	±	±	+
N <sup>α</sup> -ホ <sup>*</sup> リー-ラウロイル-N <sup>ε</sup> -ホ <sup>*</sup> リー-リジ <sup>*</sup> ソ(2)	—	—	—	—	—	±	±	±
N <sup>α</sup> -ホ <sup>*</sup> リー-ステアロイル-N <sup>ε</sup> -ホ <sup>*</sup> リー-リジ <sup>*</sup> ソ(3)	—	—	—	—	—	—	±	±
N <sup>α</sup> -(50%)ホ <sup>*</sup> リー-カフ <sup>*</sup> リリル-N <sup>ε</sup> -ホ <sup>*</sup> リー-リジ <sup>*</sup> ソ(4)	—	—	—	±	+	++	++	++
N <sup>α</sup> -(50%)ホ <sup>*</sup> リー-ラウロイル-N <sup>ε</sup> -ホ <sup>*</sup> リー-リジ <sup>*</sup> ソ(5)	—	—	—	±	+	++	++	++
N <sup>α</sup> -(50%)ホ <sup>*</sup> リー-ステアロイル-N <sup>ε</sup> -ホ <sup>*</sup> リー-リジ <sup>*</sup> ソ(6)	—	—	—	—	±	+	+	++

— : カビなし  
 ± : 観察されるカビコロニー一個  
 + : 観察されるカビコロニー数個  
 ++ : 観察されるカビコロニー多数

表8  $\epsilon$ -PL とそのアシル化化合物の苦味評価

N <sup>ε</sup> -ホ <sup>*</sup> リー-リジ <sup>*</sup> ソ	やや苦味あり
N <sup>α</sup> -ホ <sup>*</sup> リー-カフ <sup>*</sup> リリル-N <sup>ε</sup> -ホ <sup>*</sup> リー-リジ <sup>*</sup> ソ(1)	苦味なし
N <sup>α</sup> -ホ <sup>*</sup> リー-ラウロイル-N <sup>ε</sup> -ホ <sup>*</sup> リー-リジ <sup>*</sup> ソ(2)	苦味なし
N <sup>α</sup> -ホ <sup>*</sup> リー-ステアロイル-N <sup>ε</sup> -ホ <sup>*</sup> リー-リジ <sup>*</sup> ソ(3)	苦味なし
N <sup>α</sup> -(50%)ホ <sup>*</sup> リー-カフ <sup>*</sup> リリル-N <sup>ε</sup> -ホ <sup>*</sup> リー-リジ <sup>*</sup> ソ(4)	若干苦味
N <sup>α</sup> -(50%)ホ <sup>*</sup> リー-ラウロイル-N <sup>ε</sup> -ホ <sup>*</sup> リー-リジ <sup>*</sup> ソ(5)	若干苦味
N <sup>α</sup> -(50%)ホ <sup>*</sup> リー-ステアロイル-N <sup>ε</sup> -ホ <sup>*</sup> リー-リジ <sup>*</sup> ソ(6)	若干苦味



表7, 8の結果から,  $\epsilon$ -PLとそのアシル化化合物は焼成食品である食パンにおいて, 強い抗菌活性を示し, 特に後者のそれは強いものであった。

従来から, パンの抗菌剤として使用されているプロピオン酸とその塩をパンの風味, パン酵母の発酵に影響しない濃度(通常0.1%)添加した場合のカビ発生抑制効果は, その発生を対照よりもせいぜい2~3日長くする程度であることから, <sup>43)</sup>上記化合物の抗菌活性は, 全般にそれよりも高いレベルであり, 特に最もその活性の高かったN <sup>$\alpha$</sup> -ポリーステアロイル-N <sup>$\epsilon$</sup> -ポリ-L-リジン(化合物3)は対照に比べ5日も長くカビの発生が観察されなかった。また,  $\epsilon$ -PLのアシル化化合物は表8に示すように $\epsilon$ -PLの唯一の欠点である苦味もなくそのパンでの抗菌剤としての有効性が高いものであると考えられる。

今後は, 抗菌活性のより強かった $\epsilon$ -PLのアシル化化合物の食品添加物としての安全性テストを行うと共に, これらの化合物の広範な微生物(細菌, カビ, 有害酵母等)に対する抗菌活性と構造との構造活性相関に関する研究を行うことによって, より有効なパン用抗菌剤が開発できると考えられる。



#### 7. 4 結 論

$\epsilon$ -PL の  $\alpha$ -アミノ基をアシル化した化合物をいくつかの脂肪酸を用いて合成した。これらの化合物は食パンに添加した場合、 $\epsilon$ -PL よりもカビに対する抗菌活性が高く  $\epsilon$ -PL のような苦みも呈しないことが判った。また、導入する脂肪酸のアルキル鎖長、アシル化の度合いと抗菌活性との関係を検討した結果、 $\alpha$ -アミノ基をすべてステアリン酸でアシル化した化合物が最もその抗菌活性が高くパン用の抗菌剤として有望であることが判った。



## 引用文献

- 1) 日清製粉(株)編:ハンの原点,(日清製粉(株)),p3(1986).
- 2) 日高徹:食品用乳化剤(幸書房),p146(1987).
- 3) 日高徹・山口猛:食用乳化剤と乳化技術(衛生技術会),p196(1979).
- 4) 藤山諭吉:製ハン技術資料,no.183(1984).
- 5) 田中康夫:食品添加物の適正使用法に関する研究,農林水産技術会議研究成果 84,p73(1976).
- 6) Kim, S. K. and D'Appolonia, B. L.: Bakers Dig., 51, 38(1977).
- 7) Knightly, W. H.: Bakers Dig., 51, 52, (1977).
- 8) Katz, I. R.: Bakers Weekly, 81, 34, (1934).
- 9) Schoch, T. J. and French, D.: Cereal Chem., 24, 231(1947).
- 10) Krog, N., Olesen, S. K., Toernaes, H. and Joensson, T.: Cereal Foods World, 34, 282, (1989).
- 11) Schoch, T. J.: Bakers Dig., 39, 48(1965).
- 12) De Stefanis, V. A.: Cereal Chem., 55, 87(1978).
- 13) Dragsdorf, R. D. and Varriano-Marston, E.: Cereal Chem., 57, 310, (1980).
- 14) Martin, M. L. and Hoseney, R. C.: Cereal Chem., 68, 503, (1991).
- 15) Pence, J. W. and Standridge, N. N.: Cereal Chem., 32, 519, (1955).
- 16) Ghiasi, K., Hoseney, R. C., Zeleznak, K. and Rogers, D. E.: Cereal Chem., 61, 281, (1984).
- 17) Rogers, D. E., Zeleznak, K. J., Lai, C. S. and Hoseney, R. C.: Cereal Chem., 65, 398, (1988).
- 18) 北村進一・浅田真理・久下喬・江崎君子: New Food Industry, 32, 71, (1990).
- 19) Bechtel, W. G. and Meisner, D. F.: Cereal Chem., 31, 176, (1954).



- 20) Willhoft, E.M.A.: J. Sci. Food Agric., 22, 176, (1971).
- 21) Cornford, S.J., Axford, D.W.E. and Elton, G.A.H.: Cereal Chem., 41, 216, (1964).
- 22) Avrami, M.: J. Chem. Phys., 7, 1103, (1939).
- 23) Avrami, M.: J. Chem. Phys., 8, 212, (1940).
- 24) Avrami, M.: J. Chem. Phys., 9, 177, (1941).
- 25) Willhoft, E.M.A.: J. Sci. Food Agric., 22, 180, (1971).
- 26) Axford, D.W.E., Colwell, K.H., Cornford, S.J. and Elton, G.A.H.: J. Sci. Food Agric., 19, 95, (1968).
- 27) Fearn, T. and Russell, P.L.: J. Sci. Food Agric., 33, 537, (1982).
- 28) Kim, S.K. and D'Appolonia, B.L.: Cereal Chem., 54, 216, (1977).
- 29) Russell, P.L.: J. Cereal Science, 1, 297, (1983).
- 30) 中沢文子・高橋淳子・高田昌子:家政誌, 40, 356, (1989).
- 31) Goebel, N.K., Grider, J., Davis, E.A. and Gordon, J.: Food Microstructure, 3, 73, (1984).
- 32) 中沢文子・高橋淳子・高田昌子:家政誌, 37, 447, (1986).
- 33) 中沢文子・高橋淳子・高田昌子・杉本賢治・岩渕康司:家政誌, 37, 941, (1986).
- 34) 中沢文子・高橋淳子・高田昌子・小畑恵子:家政誌, 38, 177, (1987).
- 35) 内島幸江・栗原泰子:家政誌, 28, 95, (1977).
- 36) 堀越フサエ:調理科学, 4, 128, (1971).
- 37) 肥後温子・島崎通夫:家政誌, 33, 597, (1982).
- 38) 肥後温子・島崎通夫・野口駿・中沢文子:家政誌, 34, 474, (1983).
- 39) 肥後温子・野口駿:日食工誌, 34, 781, (1987).
- 40) 肥後温子・大久保路子・島崎通夫:家政誌, 32, 178, (1981).
- 41) 肥後温子・野口駿・中沢文子・島崎通夫:家政誌, 34, 83, (1983).
- 42) 肥後温子・島崎通夫・野口駿:家政誌, 33, 221, (1982).



- 4 3) 山本正:日本食品工業学会講演要旨集, p35(1964).
- 4 4) Steler, D. A. L.: Microbial Inhibitors in Food, 221, Stockholm  
(1964).
- 4 5) Goepfert, J. M. and Hicks, R.: J. Bacteriol., 97, 956(1969).
- 4 6) Chung, K. C. and Goepfert, J. M.: J. Food Sci., 35, 326(1970).
- 4 7) 霜三雄・福住栄一:食品防腐剤の知識と使い方(信貴書院), p143, (1965).
- 4 8) 栗本末弘:天然物利用による食品の保存技術(衛生技術会), p12(1981).
- 4 9) 山本泰・東和男・好井久雄:日食工誌, 31, 525, (1984).
- 5 0) Pisesookbunterng, W., D'Appolonia, B. L. and Kulp, K.:  
Cereal Chem., 60, 301(1983).
- 5 1) Drost-Hansen, W.: Fed. Proc., 30, 1539(1971).
- 5 2) Breaden, R. W. and Willhoft, E. M. A.: J. Sci. Food Agr., 22, 647,  
(1971).
- 5 3) Kay, M. and Willhoft, E. M. A.: J. Sci. Food Agr., 23, 321(1972).
- 5 4) Zobel, H. F.: Bakers Dig., 47, 52(1973).
- 5 5) Colwell, K. H., Axford, D. W. E., Chamberlain, N. and Elton, G. A. H.:  
J. Sci. Food Agr., 20, 550(1969).
- 5 6) Charles, D. S. and Mostafa, K. H.: Bakers Dig., 8, 36, (1964).
- 5 7) Hoseney, R. C., Finny, K. F. and Pomeranz, Y.: Cereal Chem., 47, 135  
(1970).
- 5 8) Wehrli, H. P. and Pomeranz, Y.: Cereal Chem., 47, 160(1970).
- 5 9) Wehrli, H. P. and Pomeranz, Y.: Cereal Chem., 47, 221(1970).
- 6 0) Schoch, T. J.:澱工誌, 14, 53, (1967).
- 6 1) 貝沼圭二・松永秋子・坂川正秀・小林昭一:澱粉科学, 28, 235(1981).
- 6 2) 納庄康晴・橋本慎一・大藤武彦・平川完:日本食品工業学会講演要旨集,  
p52(1989).
- 6 3) 岡田正和:分子性結晶(幸書房), p62(1984).



- 6 4 ) 中村 道德・鈴木 繁雄:澱粉科学実験法(朝倉書店),p146(1984).
- 6 5 ) Pomeranz, Y.: Advances in Food Research, 20, 153(1973).
- 6 6 ) Zeleznak, K. J. and Hosney, R. C.: Cereal Chem., 63, 407(1986).
- 6 7 ) Shima, S. and Sakai, H.: Agric. Biol. Chem., 41, 1807(1977).
- 6 8 ) Shima, S. and Sakai, H.: Agric. Biol. Chem., 45, 2497(1981).



### 本論文に関する報文

- (1) 「ストレート法食パンの老化に対する油脂及びモノグリセリドの役割」

山内宏昭・藤村昌樹・大宅甲三・平川完・小林猛

日本食品工業学会誌, 第39巻, 第5号, p383-390(1992).

- (2) 「ストレート法食パンの老化に関する簡易モデル」

山内宏昭・兼重寛・藤村昌樹・納庄康晴・橋本慎一・加藤正一  
・児玉邦彦・平川完・小林猛

化学工学論文集, 第19巻, 第3号, p549-553(1993).

- (3) 「ストレート法食パンの老化に関する速度論的解析」

山内宏昭・兼重寛・藤村昌樹・納庄康晴・橋本慎一・西山敏彦  
・児玉邦彦・平川完・小林猛

日本食品工業学会誌, 第41巻, 第1号, p1-8(1994).

- (4) 「マイクロ波加熱食パンの老化に対するデンプン及びグルテンの関わり」

山内宏昭・兼重寛・藤村昌樹・橋本慎一・大宅甲三・平川完  
・小林猛

日本食品工業学会誌, 第40巻, 第1号, p42-51(1993).

- (5) 「A KINETIC STUDY OF THE STALING OF WHITE BREAD TREATED WITH MICROWAVE-HEATING」

Hiroaki YAMAUCHI, Hiroshi KANESHIGE, Masaki FUJIMURA,

Yasuharu NOSHO, Shinichi HASHIMOTO, Kazumasa KATO.



Kunihiko KODAMA and Takeshi KOBAYASHI

JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN, VOL. 26, NO. 6,

P749-752(1993).

(6) 「SYNTHESIS AND ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF N<sup>α</sup>-POLY-ACYL-N<sup>ε</sup>-  
POLY-L-LYSINE DERIVATIVES」

Yasuharu NOSHO, Toshinori IKEHARA, Yoshiko SASATANI,

Hiroaki YAMAUCHI and Shinichi HASHIMOTO

CHEMISTRY EXPRESS, VOL. 7, NO. 10, P753-756(1992).



## 謝 辞

本論文は、鐘淵化学工業（株）食品研究部における機能性油脂開発のためのパン生地構造解明研究の一環として平成2年から5年までに行った研究成果を、名古屋大学工学部生物機能工学科小林猛教授の御指導のもとにまとめたものであります。本研究の遂行並びに本論文の作成にあたり、御指導と御教示を賜りました小林猛教授に心から感謝致します。

また、本論文の審査にあたり、適切なる御指導と御助言を賜りました名古屋大学工学部分子化学工学科森滋勝教授、同後藤繁雄教授に深く感謝の意を表します。

応用開発研究が中心である研究部において基礎技術の重要性に理解を示しテーマの設定、バックアップをしていただいた前々食品研究部長平川完博士、児玉邦彦前食品研究部長、西山敏彦食品研究部長に心から感謝致します。

さらに、研究グループリーダーとして、終始適切なる御指導を賜りました神戸商品研究部加藤正一室長、食品製造部技術（イースト）大宅甲三課長に深く感謝致します。

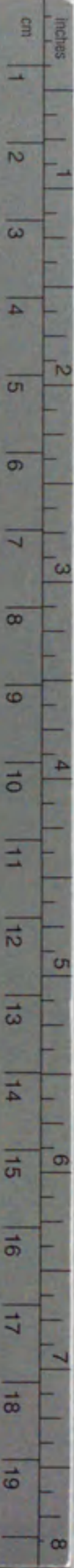
また、研究の初期、なかなか実験データを論文にまとめられず苦しんでいるときに有益な御助言と励ましを賜りました生産技術部主任技術員大楽和夫博士、京都府大でのパンの糊化度測定法修得のためにわざわざ同行していただいた環境安全衛生部久田洋二課長に心から感謝致します。

最後に、本研究を遂行するにあたり、共同研究者として御協力頂いた食品研究部橋本慎一主任研究員、納庄康晴博士、東京商品研究部藤村昌樹氏、食品研究部兼重寛氏に心から感謝致します。









# Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black



## Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

