(2) 搾汁歩合は早生柑で1系統, 中生柑で4系統, 晩生柑で2系統優秀なものを見出した。また, 5月において果汁の急減を示すものが多く, 晩生柑にはこの傾向が少ない。

(3) 果肉歩合は各系統間に大差なく, 12のみが薄皮で高歩合を示した。種子数は晩生柑に多く, 早生柑に少ない傾向が見られた。

(4) 果肉および搾汁中のフラボノイド量がとくに少ない系統は, いずれも中生柑に認められ, また全般的には過熟期に入ると減少する傾向が強い。

(5) 総合的な面で, 各条件を満たす系統は見られないが, それぞれ特徴をもち, 大体満足できる系統として T.G. 186, 422, 434, 津森がある。

(6) 果肉中のフラボノイドに対する搾汁中のフラボノイドの比率を見ると, その関係に必ずしも正の相関関係は見られない。これは果肉中のたんぱく質その他高分子物質によるものであることが予想されるので, 苦味量の地域的な差とともにその状態を良系統について, 今後研究し, 検討を加える必要がある。

本実験は経費の一部を山口県農業試験場の委託研究費によった。記して謝意を表する。なお種々御指導戴いた山口大学農学部野村男次博士と多大の便宜を与えられた薬師寺虎雄場長ならびに県農試野原技師に深謝の意を表するとともに, 御協力頂いた本試験場職員各位に対し厚

く御礼申し上げる。

文 献

- 1) 野老山番: 日化, **79**, (3), 314 (1958).
- 2) KEFFORD, J.F., CHANDLER, B.V. and LYNCH, L.J.: *Food Pres.*, **12**, 26 (1952).
- 3) KEFFORD, J. F. and CHANDLER, B.V.: *Australian J. Agr. Research*, **12**, 56 (1961).
- 4) 野村男次: 日本食品工業学会 第9回大会発表 (1957年5月10日).
- 5) 野村男次: 夏蜜柑の化学的研究, 第1号, 山口大学農学部学術報告別冊, 41~46 (1955).
- 6) 中林敏郎: 食品工誌, **9**, (1), 28 (1962).
- 7) 福本寿一郎: 日本食品工業学会, 第9回シンポジウム講演集, p. 28 (1962).
- 8) 山口県農業試験場: 夏橙優良系統選抜試験成績, 第1報 (1951).
- 9) DAVIS, W.D.: *Anal. Chem.*, **19**, 476 (1947).
- 10) 倉岡唯行・松本和夫・門屋一臣・向井 武: 果樹園芸, **15**, (6), 17 (1962).
- 11) 三島恭一: 果実日本, **16**, (9), 40 (1961).
- 12) WAWRA, C.Z. and WEBB, J.L.: *Science*, **96**, 2941 (1942).
- 13) 吉野孝光・岩田幸夫: 農産技研誌, **5**, (3), 119 (1958).
- 14) 妹尾芳郎: 農産技研誌, **7**, (3), 129 (1960).
- 15) 中林敏郎・水上 豊・本田初雄・古井広峯: 農産技研誌, **6**, (6), 261 (1959).

(1962年7月18日受理)

製パンにおけるプロテアーゼの利用に 関する研究 (第1報)

各種プロテアーゼのたんぱく分解力と製パンにおよぼす影響

佐藤友太郎*・岡田経子*・渡辺 修*

小麦粉のプロテアーゼは, 製パンにとって少量は必要であるが, 多すぎると生地を軟化させるので望ましくないということは古くからいわれているところである。プ

ロム酸カリのような酸化剤の粉質改良作用は, このプロテアーゼ作用を抑制するにあると強調する説もあるのは, このことを裏書きするものである。

: 農林省食糧研究所 (東京都江東区深川浜園町2)

The Utilization of Protease in Baking. Part. I. The proteolytic activities and the effects on baking of various kinds of protease. By TOMOTARO SATO, TSUNEO OKADA and OSAMU WATANABE.

ところが最近の研究では、粉によってはプロテアーゼを添加することによって粉質の改良が行なわれること¹⁾、また連続製パン法を始め迅速製パン法の発達とが相まって、プロテアーゼの利用が最近脚光をあびるようになってきた。

われわれは、最初に述べた古い考え方にとらわれているためか、プロテアーゼ添加効果について若干疑問を持つとともに一面興味を持ったので、今回プロテアーゼの製パンにおよぼす影響について、いろいろの角度から検討を加えた。

実験ならびに考察

1. 実験試料

今回使用したプロテアーゼ試料は、パパインおよび麹菌、枯草菌、放線菌などのプロテアーゼで、パパインはメルク製、麹菌プロテアーゼは三共株式会社から分譲していただいた fungal alkaline protease、枯草菌プロテアーゼは長瀬産業の Bioprase の高単位のもの、放線菌のそれは、理研の Pronase をそれぞれ使用した。

2. 実験方法

(1) プロテアーゼ定量方法

JOHNSON and MILLER が提唱しているヘモグロビン法²⁾で、ヘモグロビンを基質として一定時間作用後、三塩酢酸で沈殿してこない全窒素を測定する方法で、ここでは試料1g が生成する窒素の mg 数をもって比較した。

(2) 生地の物理的性質の測定

Brabender の装置を用いて測定を行なった。

(3) 製パン方法

従来から採用している方法により、小麦粉 100 g 基準で製パン試験を行なった。

3. 実験結果

(1) 各種プロテアーゼの作用力

JOHNSON らの方法によってプロテアーゼの作用力を測定した結果はつぎのごとくである。

	プロテアーゼ力価
小麦粉	1.2
papain (1:350)	906
Bioprase	2268
Pronase	1416
fungal alkaline protease	6816
pepsin (1:5000)	504

これらのうちでは麹菌のプロテアーゼがもっとも強力であったが、意外にも放線菌プロテアーゼのプロナーゼ

の数字が低い。これは、プロテアーゼにはそれぞれ最適の pH が存在するはずであるにかかわらず JOHNSON らの方法では一定の pH 4.7 で測定しているために、このような結果になったものと考えられるので、主要なものについて pH の影響をしらべた。

(2) プロテアーゼの pH による影響

第1図に示すように Pronase の場合には、最適 pH は中性付近にあり、papain では 4.0 以下にあるはずであるが、実際の製パンにおいて使用できる pH の範囲から考えて、このような pH における変化のみをしらべた。

Bioprase はこの範囲では、あまりいちじるしい変化はなく安定している。papain は pH の上昇につれてかなり低くなる。Pronase は pH の上昇につれて急に強くなるが、それでもなお Bioprase とほぼ同様にすぎない。麹菌アルカリ性プロテアーゼは、pH が 4.7 以上に上昇すれば、さらに作用力が増大するはずであるが、試料が僅少のため、それ以上の pH については実験を行なわなかった。

(3) 生地粘弾性におよぼす影響

i) ファリノグラフによる検討

papain, Bioprase, Pronase の3種を用い、小麦粉に対して 60, 100 ppm を添加して常法通り Brabender のファリノグラフにかけた結果は、第1表、第2図のごとくである。

papain と Bioprase では、60 ppm では、ファリノグラムにはほとんど影響がみられず、papain では 100 ppm でもほとんど影響がない。Bioprase の方は 100 ppm になると、生地形成時間が短かく、弱化度が増すようになる。すなわち生地の軟化現象が若干見られる。

第1図 各種プロテアーゼの pH による変化

第1表 プロテアーゼが生地の粘弾性におよぼす影響

(1) ファリノグラフによる検討

試料	吸水 (%)	最適生地形成 時間 (分)	弱化度 mm	バロリ メーター ユ
対 照	68.0	9.0	6	75
60 ppm 添加	papain	68.0	9.0	75
	Bioprase	68.0	8.2	72
	Pronase	68.0	6.2	56
100 ppm 添加	papain	68.0	7.5	71
	Bioprase	68.0	6.5	64
	Pronase	68.0	4.8	44
200 ppm 添加	papain	68.0	6.0	62
	Bioprase	68.0	6.6	60

第2図 プロテアーゼが生地の粘弾性におよぼす影響

(1) ファリノグラムにおよぼす影響

しかしそれほど顕著ではない。

しかるに Pronase では 60 ppm でも非常にいちじるしい影響が現われ、あたかも異なる性質の粉のような様相を呈するようになる。100 ppm ではその影響が一層はげしく、薄力粉のごとき挙動を示す。

これらの現象をプロテアーゼ力価と対比して考えると不思議な現象で、papain はともかくとして、Bioprase とではプロテアーゼ力価と生地の粘弾性におよぼす影響とは逆の関係を示した。この点からみると、酵素給源が異なるときには、プロテアーゼ定量法としてヘモグロビン法の疑問があるようである。

ii) エクステンソグラフによる検討

つぎに papain, Bioprase, Pronase, fungal alkaline protease を用いて、エクステンソグラフによって粘弾性の時間的変化についてしらべた。その結果は第3図と

第3図 プロテアーゼが生地の粘弾性におよぼす影響

(2) エクステンソグラムにおよぼす影響

なる。60 ppm では fungal protease の影響がもっとも小さく、対照とほとんど差がない。papain と Bioprase は、ファリノの場合と同じように若干の変化がみられる。ただファリノと異なることは、100 ppm において Bioprase の方が papain よりも影響が低いことである。

これらの影響はいずれも生地の伸長抵抗 (R) を弱く、伸長度 (E) を長くする傾向であって、そのため形状係数すなわち R/E が小さくなる。これも生地の軟化現象を示すものである。100 ppm における papain と Bioprase の関係については、現在のところ詳細は不明であるが、papain の方は時間が経過するとその影響が増すのではなからうか。このことは、200 ppm を加えたときに、ファリノではやはり papain の方が影響が少ないが、エクステンソでは、100 ppm よりさらに顕著に出て、Bioprase では、チャートにとれるが、papain では柔らかくだれるため、カーブをかかなくなることからうなずかれる。

Pronase はその影響がはげしく、60 ppm でもいちじ

第2表 プロテアーゼが生地の粘弾性におよぼす影響

(3) アミログラフによる検討

試料	糊化開始温度 (°C)	最高粘度 (B.U.)	最高粘度時の温度 (°C)
対 照	56.9	625	88.5
100 ppm papain	56.0	425	89.3
100 ppm Bioprase	55.0	490	89.0
100 ppm Pronase	58.3	385	88.3

第4図 プロテアーゼが生地の粘弾性におよぼす影響

(3) アミログラムにおよぼす影響

るしいものがある。伸長抵抗がほとんどなくなってしまう。

以上生地の粒弾性におよぼす影響からみると、Pronaseの作用が、他の酵素剤に比べて非常に顕著なことは、興味ある問題である。

iii) アミログラフによる検討

つぎにアミログラフにおける挙動を観察した。その結果は第2表、第4図のごとくである。この場合も100 ppmを添加すると、かなりの影響がみられる。Bioprase, papain, Pronaseの順に影響が大きくなっている。しかしPronaseは、前述のように際立った変化を与えていない。これは、アミログラフが、主に澱粉に対する影響を測定する装置であるためであろう。現象としては最高粘度の低下となっているが、これはプロテアーゼが澱粉以外のたんぱく質部分に作用して分解するために、粘度低下を招来しているものと考えられる。

(4) 生地膨脹におよぼす影響

つぎにこれらのプロテアーゼが、生地における酵母の発酵、ひいては膨脹にいかなる影響を与えるかについて検討した(第5～8図)。fungal protease, Bioprase, papain, Pronaseの4者のうちでは、60 ppm程度の場合、fungal proteaseの影響がもっとも低く、ほとんど差を認めない。Biopraseもこの濃度では、さほどの影響を示さないが、やや膨脹をましている。papainになると影響はこれらよりも大きくはなるが以上3者の場合には概していちじるしくない。ところがPronaseは60 ppm添加すると非常にいちじるしい膨脹の増大を示す

ようになる。20 ppmの少量でもすでにかなりの増大がみられる。

このような現象は何に起因するかを考えると、プロテアーゼによってたんぱく質が分解されアミノ酸その他酵母に同化されやすい分子の小さなものに変化したためと考えられる。

第5図 生地の膨脹におよぼす影響
(1) papain 第6図 生地の膨脹におよぼす影響
(2) Bioprase

第7図 生地膨脹におよぼす影響
(3) Pronase

第8図 生地膨脹におよぼす影響
(4) fungal alkaline protease

以上によって供試プロテアーゼは、生地に対しては軟化作用、酵母の発酵に対しては、促進作用を有することが明らかとなった。そこで実際製パンにおいてパンの品質にいかなる影響を与えるかについて検討を加えた。

(5) パンの品質におよぼす影響

プロテアーゼを添加して製パン試験を行ない、パンの体積を測定し、そのとき同時に作ったプロテアーゼ無添加パンの体積を100としたときの体積の比を示すと第9図のようになる。

パンの品質への影響の度合は、生地の粘弾性におよぼす影響と同傾向であるが、その内容は異なっている。

Pronase が一番影響力が大きく、しかも悪作用を示している。20 ppm では影響はないが、40 ppm ではすでに決定的な悪影響を与えている。生地の発酵では、よい影響を与えているが、たんぱく質のアミノ酸化が起るために、生地の粘弾性にわるい影響を与えるため、結果として害作用となるのであろう。つぎに papain の影響が大きく、Bioprase, fungal protease は緩慢である。この現象は、エクステンソグラムに対する影響と全く同傾向である。

fungal の場合は、少量添加の場合には、対照よりむしろよくなっており、60ppm でも対照と全く同じである。Bioprase は40 ppm で若干の体積減少をみるが、それ以上200 ppm 添加しても悪影響はみられない。

第9図 パンの体積におよぼす影響

したがってパンの品質改善のために使用するとすれば、fungal とか bacteria のプロテアーゼの方がより安全で希望が持てるようである。Pronase でもきわめて少量使用すれば、この悪影響をなくし、長所を伸ばすことも必ずしも不可能とはいわないが、安全性からみて前2者の方が無難に思われる。

要 約

(1) 供試プロテアーゼのうち、生地粘弾性およびパンの品質への影響の大きい順に並べると、Pronase, papain, Bioprase, fungal protease である。しかるに JOHNSON らのプロテアーゼ測定法による作用力は fungal protease, Bioprase, Pronase, papain であって、両者の間には正の相関が成立せず、むしろ逆相関のような奇現象を呈している。このことからヘモグロビンを基

質とするプロテアーゼ定量法は製パン関係に採用することには問題があるように思われる。

(2) 本実験に使用した小麦粉の場合では、プロテアーゼはパンの品質によい結果をもたらさなかった。しかし最適生地形成時間がかなり短縮されることからみて、発酵時間、熟成時間の短縮、すだちの良化が期待されるので、アドミ法や迅速製パン法などに応用すれば、利用価値があるものと考えられる。

文 献

- 1) JOHNSON, J.A. and MILLER, B.S.: *Cereal Chem.*, **26**, 371 (1949).
- 2) MILLER, B.S.: *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **30**, 659 (1947).

(1962年7月20日受理)

食品に対する食用色素の染着性（第1報）

ゼラチンに対する染着性(I)

中 林 敏 郎*・川 崎 貞 夫*

食品を染色することの可否は別として、この操作は現在すでに広く行なわれているばかりでなく、食品のパライアティーが増えるにつれて、あるいは食品加工法の合理化といった点からも、将来さらに増えてゆく傾向にあると考えられる。

そしてこれまでも食用色素で食品をそめる場合、たとえば蜜豆罐詰の寒天の染色の場合にみられるようにうまく染まらなかったり、あるいは一旦染めた色が流れたり、他のものにうつるといった色々な障害が認められているが、従来このような問題についての基礎的な研究はほとんどみあたらない¹⁾。

しかし染色上のこういった障害をなくすためにもまた今後正しい使用を望むためにも、食用色素による食品の染色機構を明らかにし、合理的な使用法を確立することは是非必要であると考えて実験を始めた。

周知のように現在食品衛生法で使用が許可されている合成タール色素は24種あるが、いずれも酸性染料に属する。繊維の染色の場合に知られているように、これらの酸性染料は木綿などの炭水化物系繊維にはほとんど染着しないが、羊毛、絹などのたんぱく質系繊維にはよく染着する。

したがって食品の場合でも色素の染着固定は、主に食品中のたんぱく成分であろうと予想されるので、まずゼラチンに対する食用色素の染着性について検討することにした。

実 験 方 法

1. 使用色素

三栄化学工業KKの食用色素標本を標準として他に数種の市販品を用いた。

* 静岡大学農学部農芸化学教室（静岡県磐田市見付4300）

Studies on the Dyeing Capacity of Food-Color-Stuff to Food. Part I. Dyeing capacity to gelatin (I).

By TOSHIO NAKABAYASHI and SADA O KAWASAKI.