資 料

パン生地 Dough のリオロジー的研究

松 本 博

パン生地 Dough は高い粘性をもっていると共に又或程度の弾性をもっており、いわゆる粘弾性物質である。この様な物質の性質を研究するに当つて最近合成樹脂プラスチック等の方面に急速に発達して来たリオロジーの理論を応用する事により今日問題になっている所のパン生地が甚微量の酸化剤によつて改良され良質のパンとなる現象とか醗酵中にどの様に粘性弾性が変つて行くかとか、その他種々の実際的に応用されている製パン操作を理論的に解明しようとする企てが行われる様になつて来た。

以下紹介する六つの報文は、カナダの穀物研究所の一連の報告であるが、今日まで Dough の物理性質を考える場合粘性とか弾性とかを夫々分離して来た方法を一変し、両者の比いわゆる緩和恒数というものから Dough の性質を掴もうとする企てであつて新しいパン生地 Dough の研究分野を開いたものと云える。

何れも Dough に或変形を与えたときに内部応力が時間と共に減少する。いわゆる緩和現象を測定するものであるが (1), (2), (3) と (5), (6), (7) は全く異つた方法でこの現象を追つている。

即ち (1), (2), (3) は Extensograph という装置を使用し (5), (6), (7) は Relaxometer という特殊の装置を設計製作して使用している。測定の原理を紹介すると前者は Dough を棒状に成形し、之にかぎを引つけて引伸す場合の伸びと応力を自記的に測定するもので棒状の Dough を成形してから測定するまでの Restperiod

いわゆる、ねかしの時間を増加するにつれて応力が減少して行く、今この応力の減少を一定伸長時の応力値を時間的に plott し追跡して行くと第 1 回の様な緩和曲線が得られる。興味ある事にはこの応力の log を適当な補正をして縦軸にとり時間を横軸にとりグラフをつくると直線が得られ。(第 2 図)

第 2 図. Dough の弛緩における応力の対数値と Rest period との関係

$$L = L_0 e^{-kt} \dots\dots\dots (1)$$

の式が成立する。L は時間 t のときの応力で L_0 は $t = 0$ のときの応力である。この様にして緩和恒数 k が求められ、之を基として種々の現象を掴む事が出来る様になる。この詳細は後に紹介する。

(1), (2), (3) の文献に反し (4), (5), (6) はドーナツ状にしたパン生地 Dough を、二本のピンを中に突込んで左右に引張り一定の長さに伸長させておいたときの応力の減少を時間的に測定して行く方法で、前者は Dough を形成してから測定時までの Restperiod 即ちねかしの時間に起る内部歪の減少としての緩和現象 (Relaxation) を研究するのに反して、後者は実際的な応力の緩和を伸長直後からの時間と共に測定して行く方法である。測定値は、時間値の対数を横軸にとり応力を縦軸にとつて整理すると緩和曲線 (Relaxation curve) を得るが、この場合は前者の様に簡単に整理する事は

第 1 図. Extensogram による弛緩曲線作図法

不可能で緩和時間 (Relaxation time) の分布函数がこの緩和曲線から得られるから之を基として考察を進める事が出来る。

こゝに問題となるのは緩和現象と、粘弾性の関連であるが、今粘弾性 Dough の物理性を Maxwell model に従うものと仮定し粘性要素弾性要素にて別けて示すと次の図の様になる。

今弾性率 G の Spring の歪 S_1 歪力を F_1 とし粘性係数 η のピストンにかゝる力を F_2 , 変形を S_2 を表わすところの糸の歪及び歪力は次の様に表わされる。

$$F = F_1 = F_2 \dots\dots (2) \quad F_1 = GS_1 \dots\dots (4)$$

$$S = S_1 + S_2 \dots\dots (3) \quad F_2 = \eta \frac{ds_2}{dt} \dots\dots (5)$$

この4つの式から S_1, S_2, F_1, F_2 を消去すると次の式が得られる。

$$\frac{dF}{dt} = G \frac{ds}{dt} - \frac{G}{\eta} F$$

今 $\frac{\eta}{G} = \tau$ とおくと (τ は緩和時間とよばれるものである)

$$\frac{dF}{dt} = G \frac{ds}{dt} - \frac{F}{\tau} \dots\dots (6)$$

今一定伸長時の力の緩和を考えると $\frac{ds}{dt} = 0$ であるから

$$\frac{dF}{dt} = -\frac{F}{\tau} \dots\dots (7)$$

之を積分し $t = 0$ のときの F を F_0 とすると

$$F = F_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \dots\dots (8)$$

この様にして (1) 式の緩和恒数は粘度/弾性率の比であるところの緩和時間 τ に関連をもつものであり、粘性と弾性を総合した、粘弾性物質の性質を表現する重要な数値となる。

文献 (1), (2), (3) では緩和時間は只一つの値が測定して得られるが、文献 (4), (5), (6) では緩和曲線の勾配から τ の分布函数として、粘弾性を研究して行く事になり問題は複雑となる。本紹介は紙面の関係から主として (1), (2), (3) の文献についてのべる。(1), (2) の文献は $KBrO_3$ の作用について行つた研究であり、(3) は大気酸素濃度を種々に変化して混合した Dough についての研究結果である。3者共得た結果はよく似ている

即ち、Fig. 2 に一例を示すが Bromate が 3mg%, 5 mg % と増加して加えられるにつれて弛緩がおそくなり、又酸素濃度が 0 から 100 % と順次増加するにつれて同じく弛緩が遅くなる。(2), (3) の文献) しかもこの緩和がおそくなる現象は反応時間 (Reaction time) の増加と共に著しくなる。更に又、この緩和恒数と反応時間と直線関係にあるという事が明かにされた。(第3図) 又 Steady state load value 即ち、緩和した力の最小値は Bromate や酸素の濃度が高くなるにつれて増大し、又、時間的にも増大の傾向をもつ様になる。

第3図. 反応時間による弛緩恒数の減少

以上二つの現象、即ち、緩和恒数の減少と Steady state load value の増加現象から Dough という高分子の内部におこっている現象を類推すると、これらの酸化剤が Dough の中に Crosslinking をつくり網状構造 (Net work) を構成するという事が考えられる。又 $KBrO_3$ の方は時間的な構成作用が大きく、 O_2 の方は即時的な効果が大きい事が実験の結果明かにされた。

古来微量の酸化剤や空気中の酸素は Dough の性質を向上して良質のパンとなる Dough をつくる事が知られており、この作用機構については、種々の異論があり論争の焦点となつている問題で、蛋白分解酵素の抑制という様な説が有力であつた時代もある。しかし以上の報文は Gluten という蛋白の高分子の構造的な面から改良作用の機構を明かにしたものと云える。尚この様な Dough の改良作用の原理を説明する場合網状構造をつくる蛋白の活性基は何かという事であるが各方面の実験を総合すると今日では Gluten の SH 基であろうということになつている。

本文は昭和30年5月16日醸酵学懇話会に於て講演したものである。

文 献

1) DEMPSTER, C. J. HLYNKA I. & WINKLER, C. A.:

Cereal. Chem. **29**, 39(1952). 2) DEMPSTER, C.J. HLYNKA, I. & ANDERSON, J.A.: Cereal. Chem. **30**, 492 (1953). 3) DEMPSTER, C.J. HLYNKA, I. & ANDERSON, I.A.: Cereal. Chem. **31**, 240(1954). 4) CUNNINGHAM, J.R. HLYNKA, I. & ANDERSON,

J.A.: Can. J. of Tech. **30**, 198~210 (1952). 5) CUNNINGHAM, J.R. HLYNKA, I. & ANDERSON, J. A.: Can. J. of Tech. **31**, 98~108 (1953). 6) CUNNINGHAM J.R. & HLYNKA, I.: J. Applied physics **25**, 1075 (1954).

Bacitracin 及び Neomycin による細菌防霉の調節

MORRIS, E.O.: J. Inst. Brew. **62**, 412 (1956)

ビールの連醸用酵母に侵害する細菌に於て *Flavobacterium* 属は Polymyxin B により阻害し得ることは前報の如くである。ここでは *Lactobacillus* 属 8 株及び *Acetobacter* 属 9 株に対する Bacitracin, Neomycin の阻害効果を見た。 *Lactobacillus* に対しては完全阻害に対し Bacitracin は 60~160 p. p. m., Neomycin では 10~30 p. p. m. で充分である。 *Acetobacter* では 800 p. p. m. でも不充分のものもあるが 5~50 p. p. m. で充分であつた。(寺本)

糖蜜からのアコニット酸の回収

REGMA E.A. and BRIUNS P.F.: Ind. Eng. Chem. **48**, 1268 (1956)

最近合成樹脂工業へのアコニット酸の利用が注目されて来た。クエン酸の脱水による製造法は高価につき過ぎる。現在は専らこの酸の製造は糖蜜よりの回収に向けられ本報告は最も経済的に可能な3つの方法を詳細に比較検討している。使用糖蜜は4種類で、アコニット酸は約 2.5~5% 含有せられている。

(1) 沈澱法 先ず糖蜜に Lime-Methanol 混合液を加えて pH7.0 となし、次で CaCl_2 -Methanol 混合液を加え、60°C, 30 分間保つて、アコニット酸の Ca 塩として沈澱せしめる。次で H_2SO_4 を加えてアコニット酸を得る。この方法は精製操作中に損失が多く収率は 70~75% で低く珪酸を含む糖蜜には適用しえない欠点がある。

(2) 溶剤抽出 最も理想的な溶剤は Methyl Ethyl Ketone (MEK) であつた。先ず硫酸を加えて 60% solid となし濾過後糖蜜を countercurrently に抽出を行う。この収率は 90% であつた。

(3) イオン交換樹脂、糖蜜を 30~50% 迄稀釈後 Amberlite IR 4B を充填した column を通し、後 10% 硫酸にてアコニット酸を溶出せしめた。収率は 97% と最高なるも糖蜜を薄く稀釈せねばならず又樹脂を何回使用し得るかが問題である。

この3方法の cost の比較を行い溶剤抽出による方法が最も有利なる事を指摘している。(第1表参照)。

而して溶剤抽出にて行う場合、アコニット酸回収後の糖蜜の変性が問題となるが、これは醱酵原料及び飼料に大部分用いられて居る故、余り支障はないと考えられる。又 MEK の代りに、Butanol を用い、アコニット酸を回収する代りに直接 Tributyl aconitate を製造する方法は将来興味のある問題であると云つてゐる。(上田)

第1表 アコニット酸 ton 当りの製造原価

Process	Production Basis lb/year	
	1,000,000	4,000,000
沈澱法	弗 696,93	弗 520,49
溶剤抽出	623,08	440,68
イオン交換樹脂	718,74	531,01

麦酒濁濁の組成及びその生因の研究 I

ホップ及び麦芽タンニンの Chromatograph 分析 HARRIS, G.: J. Inst. Brew. **62**, 390 (1956)

第1報 (J. Inst. Brew **62**, 390~1956) の麦酒濁濁の研究に於いてタンニン成分の研究を行つているが本報はその原因子たるホップ及び麦芽のタンニン区分の精査で 70% エタノール抽出分を醋酸鉛にて沈澱遊離したものを paperchromatography にかけた。ホップニンニンで spot 77, 麦芽タンニンで 37, 各々につきタンニン成分としての呈色反応による分類と数種成分については純成分との吸収スペクトルの比較によりその確認を行つた。ホップタンニンの組成は大約5つに分類、(1) flavonol 類 (2) chlorogenic 酸類 (3) leucoanthocyanidin 型を主体とし他に coumarin 及びその配糖体と chlorogenic 酸近似体とし、確認した形のは leucoantocyanin, flavonol 配糖体 quercetin, isoquercetin, rutin, kaempferitrin, myricitrin 更に chlorogenic 酸, isochlorogenic 酸 neochlorogenic 酸及びそれらからの誘導物 caffeic 酸* Quinic 酸, protocatechuic 酸*, vanillic 酸*, syringic 酸*, ferulic 酸* の存在を確認した (*は第1報で麦酒濁濁に於て存在を認めたもの)。

麦芽タンニンにあつては flavonol 系のもの少くその性状もホップのものとなり螢光が黄色、diazo-