

# 荳の油のモノおよびジアシルグリセロールの合成とその製パン特性への影響

## Effects of Mono- and Diacylglycerols derived from Perilla Oil on Breadmaking Properties

市川和昭 西野由記\* 谷口奈美\*\*  
Kazuaki ICHIKAWA, Yuki NISHINO, Nami TANIGUCHI

モノアシルグリセロール (MG) は、ジアシルグリセロール (DG) と共に食品用乳化剤や品質改良剤として広く使われている。一方、荳の油は構成脂肪酸として $\alpha$ -リノレン酸が豊富な食用油で、特殊な生理作用が注目されている。本研究では、リパーゼ触媒を用いて荳の油などからグリセロリシスにより MG や DG を合成し、製パン時にそれらを添加してパンの老化を遅延する等の物性向上機能を付与することができないかを検討した。

その結果 MG, DG の生成量が最大となる合成条件を検討して、水の添加量が MG, DG の収量および FA の生成量に著しく影響すること、また荳の油のグリセロリシスに対する活性は、位置特異性のある *Rhizopus sp.* (リパーゼ F-AP-15, 食品添加物酵素製剤) がよいことがわかった。得られた生成物を添加してパンを製造して食パンの品質 (比容積, 硬さ, 官能評価) への影響を調査した。ショートニング+荳の油 GL, ショートニング+オレイン酸 MG, あるいはショートニング+DG (健康エコナ) を製パン用油脂として用いることにより、焙焼直後はしなやかで、2d 放置後あまりかたくならない好ましい物性のパンを得ることができた。荳の油や荳の油のグリセロリシス生成物 (荳の油 GL と略記) を添加した場合、パンにわずかな荳の油臭がしたが、酸化防止剤としてカテキンを添加したパンでは、これらの臭気はなくなっていてパンの好ましい香りがした。

キーワード: 荳の油・グリセロリシス・リパーゼ・製パン性・モノアシルグリセロール

Perilla oil・ Glycerolysis・ Lipase・ Breadmaking properties・ Monoacylglycerol

### 1. 緒言

モノアシルグリセロール (MG) は、食用乳化剤や品質改良剤として、パン、菓子、アイスクリーム、豆腐などに広く使われる<sup>1)</sup>。またジアシルグリセロール (DG) は食材への油脂の付着性向上や食品の鋳型からの剥離剤などに利用され、最近特定保健用食品として市販されている体内燃焼性のよいクッキングオイルの主成分でもある<sup>2) 3)</sup>。また MG は血液中の脂質の増加を抑制するという<sup>4)</sup>。一般にはステアリン酸、オレイン酸やリノール酸の MG や DG が使用されており、不飽和度の高い n-3系脂肪酸、例えば $\alpha$ -リノレン酸などの MG, DG に関して報告は少ない<sup>5)</sup>。脂質栄養学的

にも (n-3) 系不飽和脂肪酸は (n-6) 系脂肪酸と生理作用が異なり注目されている<sup>6) 7)</sup>。奥山グループの研究により n-3系脂肪酸の癌、アレルギー、血栓などに対する抑制効果や脳、神経、網膜などの機能維持への必須性が小動物を使った実験で明らかにされ、構成脂肪酸として $\alpha$ -リノレン酸を多量に含む荳の油の関心が高まるとともに n-3系脂肪酸の有用性は広く認知されつつある<sup>6) 7)</sup>。しかし、n-6系脂肪酸の過剰摂取障害と同様、n-3系脂肪酸の過剰障害も認められていて、(n-6) / (n-3) の摂取バランスとそれらの摂取の適正化については栄養学的に重要で、その取り扱いについては慎重でなくてはならないとの意見がある<sup>8)</sup>。

\*\*名古屋文理短期大学 \*平成14年度専攻科食物科学専攻修了生

そこで本研究では、パンへの栄養学的機能の付与については、今後の脂質栄養学の進展を見守ることとしてその有用性を強調することは控えることとし、荳の油のMGやDGの添加により、パンに物性向上機能を付与することができないかを主体に検討した。これまでMGやDGは化学的な方法、すなわち高温でのエステル化反応やグリセロリシスによって製造されることが多く<sup>9)</sup>、不飽和度の高い脂肪酸では酸化的劣化を引き起こしやすいので、そのMGやDGの場合には高温での合成を避けねばならない。そこで本研究では、(1)リパーゼを用いた温和な条件で荳の油などの不飽和度の高い油脂のグリセロリシスにより酸化的劣化を極力抑えて高収率でMG、DGを合成することを試みる(荳の油のグリセロリシスで得られた生成物を荳の油GLと略記)。リパーゼを用いたグリセロリシスは動物脂や通常の食用油での報告はなされている<sup>3) 9) 10) 11) 12)</sup>が、 $\alpha$ -リノレン酸のような(n-3)系脂質についての報告は見あたらない。(2)得られた生成物のMG、DG、脂肪酸(FA)、トリアシルグリセロール(TG)の組成分析を行う。(3)得られた生成物を添加してパンを製造して、食パンの品質(比容積、硬さ、官能評価)への影響を調査する。

## 2. 実験

### 2・1 リパーゼによる油脂のグリセロリシスを用いたMG、DGの合成

50mL 三角フラスコに特級グリセリン(標準使用量2.2g, グリセリン/油脂モル比=3.0; 1.1~4.4gで最適量を検討する)を秤り採った。次いで少量の脱イオン水(10~100 $\mu$ L, 最適添加量検討)をマイクロシリンジで正確にグリセリンに加え溶解させた。リパーゼF-AP-15(活性15万 unit/g) 0.036g(5400u), リパーゼAKアマノ(活性2万 u/g) 0.27g(5400u), 又はリパーゼPSアマノ(粉末 *Pseudomonas cepacia*

分散向上のため珪藻土で増量してある, 活性3万 u/g) 0.12g(3600u)など個別に適量を加えて、グリセリン溶液に分散させた。油脂(荳の油の場合は7g)を加え3cm攪拌子で所定の温度で7d攪拌した。その後冷蔵庫(0 $^{\circ}$ C)中で7d静置した。生成物はカテキン粉末0.05%含有エタノールに溶解して濾紙で濾別し、エタノールに不溶なリパーゼおよびその増量剤を取り除いた。ろ液は酸化的劣化を引き起こさないようにロータリーエバポレーターを用いて窒素気流下でエタノールを減圧留去しグリセロリシス反応生成物を得た。常温反応物, 0 $^{\circ}$ C静置物, エタノール抽出物の各試料について薄層クロマトグラフィー(TLC)分析を行った。TLCは、その発色したスポットの濃度をデンストメーターにより定量してMG, DG, FA, TGについてクロマトグラム(面積%)で表示した。原料油脂として、太田油脂(株)製荳の油(商品名シソ油), 味の素(株)製大豆白絞油, ポスコ エキストラバージンオリーブオイル(輸入者日清製油)および花王(株)製健康エコナを用いた。表1に油脂の脂肪酸組成, 表2にリパーゼの活性と性質, 表3にパンに添加した工業製品および市販食用油の性状を示した。

表1 油脂の脂肪酸組成<sup>a)</sup>

	ショート		ショートB	
	ニング	大豆油 <sup>b)</sup>	荳の油	オリブ油 <sup>b)</sup>
飽和脂肪酸	42.6	15.0	10.6	12.3
不飽和1価	42.6	24.6	9.7	71.2
多価不飽和	14.7	60.3	79.7	10.5
n-6/n-3	2.0	7.6	0.2	13.0
14:0	3.1		2.8	
16:0	28.6	10.9	6.7	9.9
18:0	10.9	3.7	1.1	3.2
18:1 n-9	42.6	24.6	9.7	75.0
18:2 n-6	9.8	53.3	15.6	10.4
18:3 n-3	4.9	7.0	64.1	0.8
20:0		0.4		

a) GC(wt%)

b) オリブ油: 科学技術庁資源調査会編, 日本食品脂溶性成分表より引用; 大豆油, メーカー分析値より算出

表2 リパーゼの活性と性質

リパーゼ商品名	メーカー	活性 u/g	製品外観	属種と位置選択性	用途
リパーゼ OF	名糖産業	360,000	粉末	<i>Candida cylindracea</i> , non-specific lipase	工業用
リパーゼ F-AP-15	天野製薬	150,000	粉末	<i>Rhizopus sp.</i> , $\alpha >>> \beta$	食品添加物酵素製剤
リパーゼ PSアマノ	天野製薬	30,000	粉末	<i>Pseudomonas cepacia</i> リボプロテインリパーゼ	工業用
ニューラーゼ F	天野製薬	30,000	粉末	<i>Rhizopus niveus</i> $\alpha >>> \beta$	食品添加物酵素製剤
リパーゼ PL	名糖産業	90,000	粉末	<i>Alcaligenes sp.</i> , $\alpha > \beta$	工業用
リパーゼ QL	名糖産業	30,000	粉末	<i>Alcaligenes sp.</i> , $\alpha > \beta$	工業用
リパーゼ Aアマノ/6	天野製薬	60,000	粉末	<i>Aspergillus niger</i> $\alpha >>> \beta$	食品添加物酵素製剤
リパーゼ Mアマノ/10	天野製薬	10,000	粉末	<i>Mucor javanicus</i> , $\alpha > \beta$	食品添加物酵素製剤
リパーゼ AYアマノ/30	天野製薬	30,000	粉末	<i>Candida rugosa</i> , $\alpha = \beta$	食品添加物酵素製剤
リパーゼ AKアマノ	天野製薬	20,000	粉末	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	工業用

メーカー資料より引用

表3 工業製品および市販食用油の性状(反応およびパンへの添加物)

添加物	製品名	メーカー	メーカー値			デンストメーター面積%			
			MG	DG	TG他	MG	DG	FA	TG
オレイン酸モノアシルグリセロール	NOFABLE GO-991P	日本油脂(株)	97(GC)		3	70	30		
オレイン酸モノアシルグリセロール	エキセルO95R	花王(株)	≥95			68	26	6	
ステアリン酸モノアシルグリセロール	モノグリ 11008T	日本油脂(株)	α 37.8	62.2		18	65	5	12
ステアリン酸モノアシルグリセロール	エキセルT-95パウダー	花王(株)	≥95	≤5		31	44	8	18
ジアシルグリセロール(大豆油菜種油)	健康エコナ	花王(株)		80	20	5	60		35
食用油脂	ショートニング	きくや(株)							
食用油脂	大豆油	味の素(株)		1	99	14			86
食用油脂	荳の油	太田油脂(株)				14			86

表1のショートニングおよび荳の油の脂肪酸組成は常法<sup>13)</sup>により脂肪酸メチルエステルとしてガスクロマトグラフィーにて求めた。島津製ガスクロマトグラフGC-14B, J&W社-DB-23 (0.25mmφ × 30m) カラム, クロマトパック C-R7Aplus を用いて, カラム温度 50°C 1min 後170°Cまで10°C/min で昇温して, さらに210°Cまで1.2°C/min で昇温した。注入口250°C, 検出器 (FID) 温度250°Cであった。Split 比は60:1とした。キャリアーガス He の流速は1.5mL/min とした。Make up N<sub>2</sub>ガスは40mL/min とした。

## 2・2 TLCによるリパーゼ反応物の分析

生成物について, MG, DG (1,3-DG+1,2-DG), FA, TG の分析を薄層クロマトグラフィーで分離しデンストメーターで測定した。

120°C 1hr 乾燥したシリカゲル70プレートワコー (5x10cm) に下端から1.5cm のところに鉛筆で線を引き, 濃度0.04g/mLのエチルエーテル試料溶液1μL (一滴3~6mmの円形のスポット, 40μgの脂質に相当) ずつマイクロシリンジで1.5cm 間隔で線上に点着して風乾した。すぐにプレートを展開槽に入れて10分間ぐらいで上端から0.5cmのところまで展開した。ヘキサン:エチルエーテル:酢酸=80:20:1混合溶媒を展開液に用いた。プレートを展開槽から出して30min 風乾した後, 恒温槽中40°Cで10min 乾燥した。発色試薬をガラス製噴霧器を用いてプレート上に均一に噴霧した。和光一級試薬リンモリブデン酸1.7gをエタノール10mLに溶解したものを発色試薬として用いた。120°C, 10~15min 乾燥し発色させた。移動率 R<sub>f</sub> は, モノグリセリド (MG), 0.02; 1,2-ジグリセリド (1,2-DG), 0.15; 1,3-ジグリセリド (1,3-DG), 0.21; 脂肪酸 (FA), 0.39; トリグリセリド (TG), 0.60 (日本油化学協会編, 油脂化学便覧, p.317-318 丸善 (1992)) にほぼ一致した。各スポットの定量は,

アドバンテック東洋製デンストメーターDM-303により光源タングステンランプ, 金属干渉フィルター565nmで測定し, MG, DG, FA, TGの合計を100とした場合のクロマトグラムの各ピーク面積%で表した。

## 2・3 食パンの調製

食パンの材料の配合組成は, 小麦粉200g (52.3%), 砂糖27.2g (7.1%), 食塩4g (1.1%), 油脂 (通常ショートニング) 24g (6.3%), 脱脂粉乳4.8g (1.3%), 水120g (31.4%), ドライイースト2.4g (0.63%) とした。小麦粉は日清製粉(株)製の強力粉 (商品名: カメリア, 水分13.9%, タンパク質11.8%, 灰分 0.37%), 脱脂粉乳は雪印(株)製スキムミルク, ドライイーストは日清製粉(株)製 (商品名: 顆粒スーパーカメリア家庭用ドライイースト, ドライイースト, 乳化剤, ビタミンC) を用いた。油脂として, きくや(株)製ショートニング, 味の素(株)製大豆白絞油, 太田油脂(株)製荳の油 (商品名 シソ油) および花王(株)製健康エコナを用いた。また市販の乳化剤として日清製油(株)製大豆リン脂質 (商品名: ベイシス LS-60, 過酸化価 PV\*4.4 meq/kg, 酸価 14.1 KOHmg/g), 日本油脂(株)製 NOFABLE GO-991P, モノグリ I, および花王(株)製エキセル O95R, エキセル T95を用いた。酸化防止剤として日清製油(株)製 mix-トコフェロール (mix-Toc), 三井農林(株)製サンカテキン油性 E (茶カテキン6%を含む乳化液) およびポリフェノン60A (茶抽出物粉末, 茶ポリフェノール60%以上) を用いた。アスコルビン酸(A)およびアスコルビン酸ステアレート(AS)は, 和光純薬工業(株)特級試薬を用いた。脂質部分24gのうち4g (16%) 又は5g (20%) を合成物で置換して, その添加効果を評価した。

食パンは松下電器産業(株)製ナショナル自動ホームベーカリーSD.BT2を用いて調製した。焼き上げ後, 直ちに胡麻種子置換法により体積 (V mL) を測定し, ケー

スから出して室内に約60分放冷したのち重量 (W g) を測定して, 比容積  $V/W(\text{mL/g})$  を求めた. 重量測定直後のもの (0 d), および外皮をつけたままポリエチレン (PELD) 製の袋に詰め25°Cで 2 d 保存したものを, 物性の測定, 風味の評価のための試料に供した.

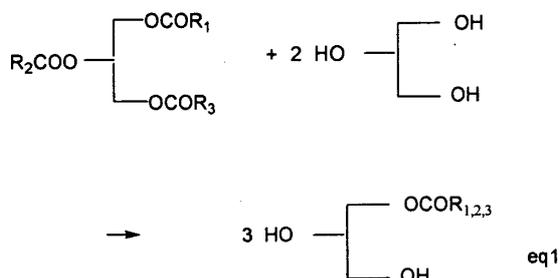
## 2・4 パンの物性評価および風味の評価

外皮側面および半分切断した内相について, 目視判定により色相, 内相キメ, 内相膜厚を評価した. またパンの風味を官能評価した. ショートニングを使用した場合 (No.1) を基準 (0点) にとり-2~+2点の5段階評点法で評価した. すなわち, 外皮色相 (-2うすい~+2濃い), 内相キメ (-2細かい~+2粗い), 内相膜厚 (-2薄い~+2厚い), 香り (-2悪い~+2よい), 硬さ (-2硬い~+2軟らかい), なめらかさ (-2パサツク~+2なめらか), 味 (-2まずい~+2おいしい), 総合 (-2悪い~+2よい). パンの内相の硬さを, サン科学(株)製レオメーターTYPE CR-200D を用いて測定した. パンを厚さ15mmにカットし外皮1cmを切り取り, 残った内相を4等分して縦, 横, 高さが40x40x15mmの試料片を作成した. プランジャー25mmφ円筒形, 圧縮率66%, 圧縮スピード20mm/minの条件で試料片の硬さを測定した. 4個の試料片を1回ずつ測定し平均値を求めた.

## 3. 結果と考察

### 3・1 リパーゼを用いた荏の油のグリセロリシスによるMGおよびDGの合成

油脂のグリセロリシスはeq1で示されるが, 実際には幾つかの反応生成物がえられた.



標準の反応量はグリセリン/油脂モル比=3または4.5 (油脂7gに対してグリセリン2.2g又は3.3g) とし, リパーゼ (F-AP15 アマノ5400unit や AK アマノ5400unit など. いずれも粉末) に微量の水分を添加して反応を行った. 反応温度は35~20°Cで行ったが, 荏の油が液体であるのでマグネチックスタラーで充分攪拌ができ, リパーゼ粉末は均一に分散できた. 攪拌後

の反応生成物は淡黄色うるみ透明液で, これを冷蔵庫に一週間静置した後, エタノールに溶解し濾紙で濾過した. 用いたリパーゼはエタノールに不溶であったので濾紙で濾別された. 油脂のグリセロリシス生成物はエタノールに溶解し濾液として捕集された. 室温での攪拌後の液体, 冷蔵庫7d保存後の固形物, ろ液のエタノール留去後の液体と各段階で生成物の TLC 分析を行った. 各段階の生成物の組成はあまり変化がなかった. 攪拌後の生成物を低温放置することにより MG の収量が増加すると報告されているが<sup>10) 12)</sup>, 荏の油のグリセロリシスについては MG の増加は認められなかった. 生成物は MG, DG, FA および TG の混合物であり, MG の割合はデンストメーターでのピーク面積比で10%程度と少なかった. DG は30~40%であった. ただしピーク面積比は正確な重量比を示すものでなく相対的な量を示しているにすぎない. 乳化剤の MG+DG の合計量が最大となるリパーゼグリセロリシスの反応条件を探索した. 生成物の組成は, 添加した水分量により大きく影響を受けた. グリセリンを2.2gに固定し, 30~50 $\mu\text{L}$ の水を添加して反応を行った場合, 反応性を落とすことなく MG+DG の合計量を多くすることができ, かつ脂肪酸の生成量を少なくすることができた. 水を添加しない場合は反応は進まず, 一方水を100 $\mu\text{L}$ 以上添加すると脂肪酸が多く生成した (図1).

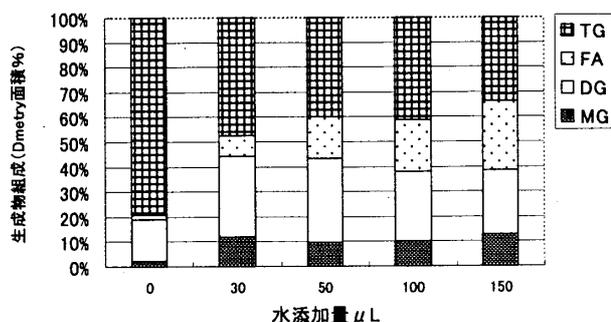


図1 水添加量の影響: 荏油7g, リパーゼ AK5400u, GL2.2g

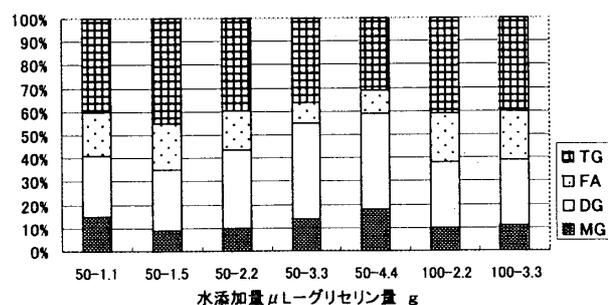


図2 水添加量及びグリセリン量の影響: 荏油7g, リパーゼ AK5400u

水の添加量とグリセリン量との複合的な効果を調査した(図2)。水の添加量を $50\mu\text{L}$ に固定し、グリセリンの量を変えたときの生成物の組成を調べた。グリセリンが $2.2\sim 3.3\text{g}$ のときに最もMG+DG量が多くFA量が少なく好ましいことがわかった。グリセリンがこの条件より少ないと生成するFAが多くなり、MG+DGの生成量が減少した。グリセリンが多い場合は、未反応のグリセリンが多く残存し反応収率を著しく低下させ好ましくない。水の添加量を $30\mu\text{L}$ に固定した場合もグリセリンが $2.2\sim 3.3\text{g}$ のときMG+DG量が多くFA量が少ない結果が得られた(図3)。

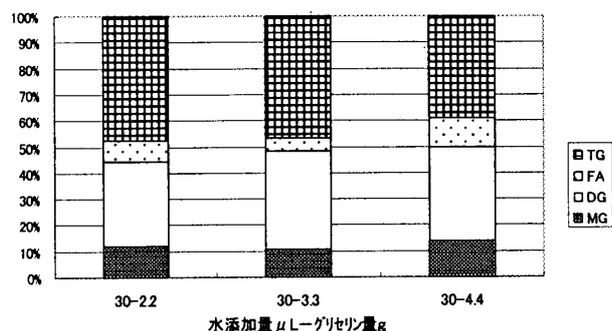


図3 グリセリン添加量の影響：荏油7g, リパーゼ AK5400u

水の添加量が $100\mu\text{L}$ のときは、グリセリンの量が $2.2\sim 3.3\text{g}$ であってもFA生成量が20%以上と多くかつMG+DG量も少なく好ましくない。

以上のようにグリセリンの量の最適値を検討した結果、水添加量が $50\mu\text{L}$ でグリセリン/荏の油=4.5モル比(グリセリン量 $3.3\text{g}$ )の時、MG+DG=55%と最大

になりかつFA生成量も少なく反応効率も比較的良い。水添加量 $30\mu\text{L}$ でグリセリン/荏の油=3.0モル比(グリセリン量 $2.2\text{g}$ )ではMG+DG生成量が49%とやや低下するがグリセリン残存量を減らす長所がある(図2, 図3)。

種々のリパーゼについて荏の油のグリセロリシスに対する活性を調べた(図4)。リパーゼF, リパーゼAK, リパーゼQL, リパーゼPLがもっともよく、ついでリパーゼPSがよかった。ただしこれらの中で食品に使用できるのはリパーゼFに限られる(表2)。風味評価での試食は、食品添加物酵素製剤のリパーゼFによる合成物を添加した食パンのみとした。食品添加物酵素製剤以外のリパーゼを用いた場合は風味評価をしなかった。

原料油脂を変えてリパーゼグリセロリシスを行った。リパーゼグリセロリシスは原料油に荏の油を用いた場合、大豆油やオリーブ油の場合に比較してMGが生成しにくい傾向が認められた(図5)。

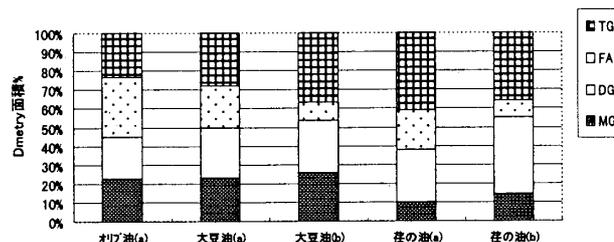


図5 原料油と生成物組成：油7g, リパーゼ AK5400u, GL (a) 2.2 (b) 3.3, 水 (a)  $100\mu\text{L}$  (b)  $50\mu\text{L}$

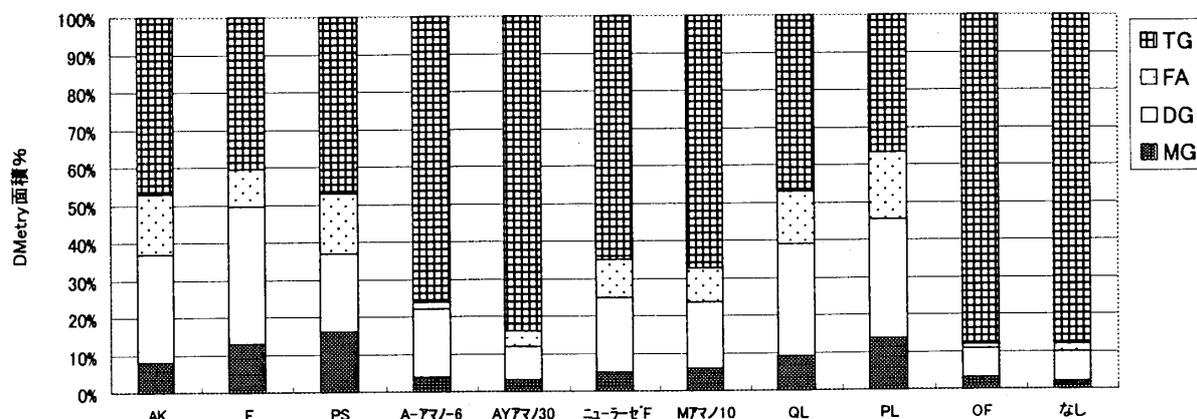


図4 リパーゼの種類と生成物組成：荏油7g, GL 2.2g, リパーゼ AK5400u, 水 $50\mu\text{L}$

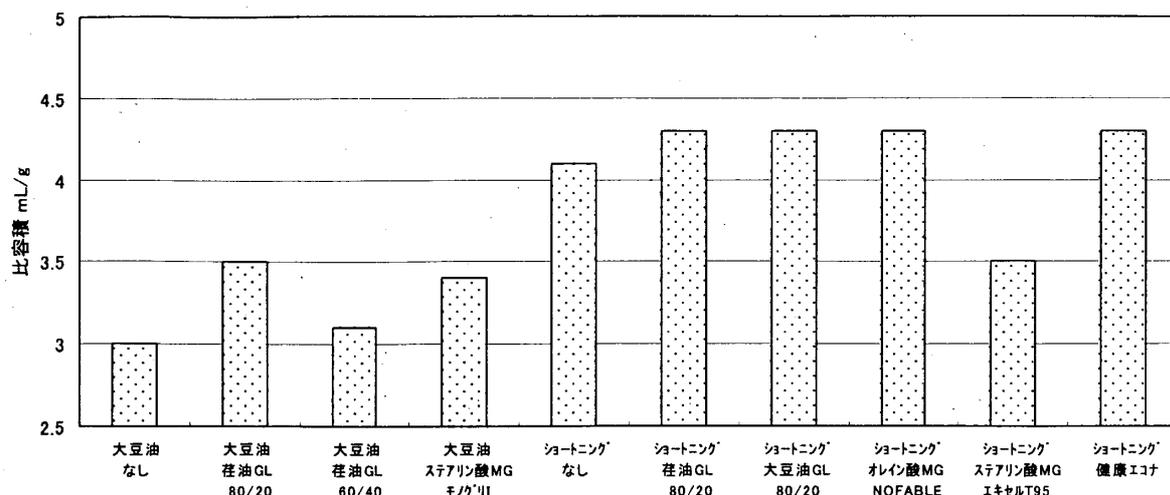


図6 油脂および添加物のパンの比容積への影響  
 ステアリン酸MG : モノグリ I およびエキセルT95  
 オレイン酸MG : NOFABLE GO-991P およびエキセル095R

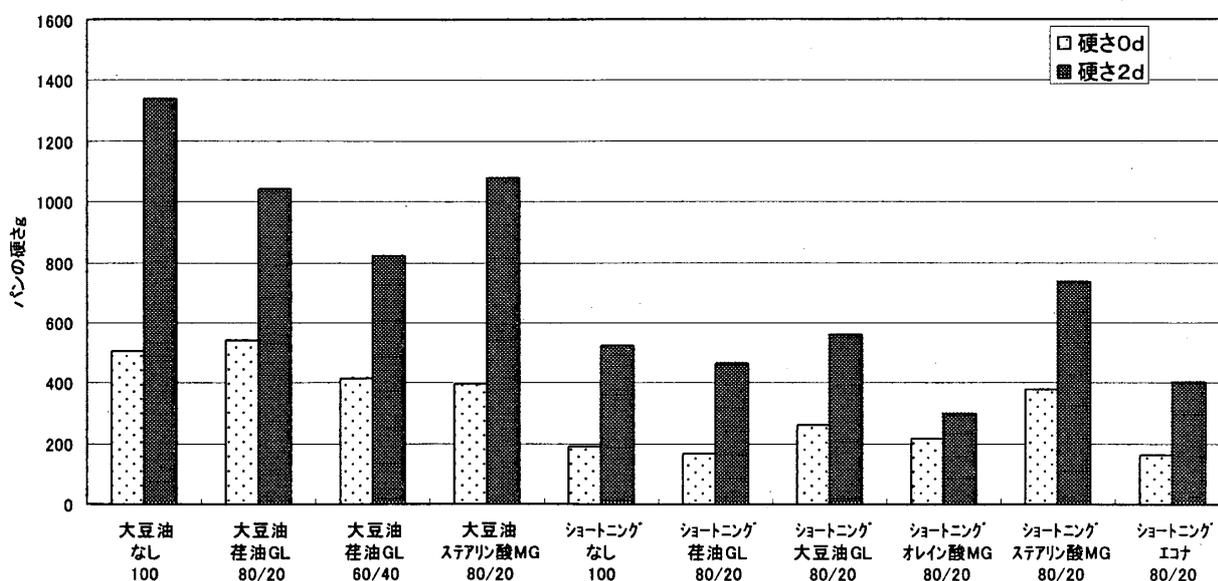


図7 油脂および添加物のパンの硬さへの影響

表4 食パンの官能評価 (焼き上げ直後)

パンのNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
油脂	ショートニング	大豆油	荳の油	大豆油	ショートニング	ショートニング	ショートニング	ショートニング	ショートニング	ショートニング	ショートニング	ショートニング
添加物	なし	なし	なし	荳油GL	荳油無GL	大豆油GL	荳油GL	荳油GL	荳油GL	健康エコナ	オレイン酸MG	ステアリン酸MG
重量比率		100	100	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20
酸化防止剤						カテキン0.2%	カテキン0.3%	mToc0.2%				
点数	-2~+2											
外皮色相 : 薄い-濃い	0	0	0	1	2	2	0	2	0	2	2	2
内相キメ : 細かい-粗い	0	1	1	0	2	1	2	1	1	0	-1	-1
内相膜厚 : 薄い-厚い	0	1	0	0	1	1	1	1	1	1	-1	-1
香り : 悪い-良い	0	1	-1	1	-1	0	0	0	-1	2	0	0
			若干荳臭		若干荳臭		荳臭なし	荳臭なし	若干荳臭	風味良	風味良	
ナマカサ : ハサツケ-ナマカ	0	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1
味 : まずい-おいしい	0	1	-1	-	0	0	0	0	-	1	-	-

3・2 製パンへのMG, DGの添加効果

リパーゼにより合成した反応生成物 (MG+ DG を主成分に GL, FA, TG を含む) をパンに添加して, 比容積 (図6), 硬さ (図7), 焼き上げ直後の風味等への影響 (表4) を調べた。

荳の油, 大豆油およびオリーブ油並びにそのグリセロリシス反応生成物および工業製品のステアリン酸やオレイン酸の MG, DG 等について評価した。主体となるパンへの添加油脂は, ショートニングまたは大豆油を用い, それぞれの油脂単独添加のパンの物性を基準

にして、ショートニングの20%を、また大豆油の12.5~20%を MG, DG で置換してパンの物性への影響を調べた。リパーゼ AK やリパーゼ QL はグリセロリシスやエステル化に有効であったが、食品添加用リパーゼでないため、試食をしなかったため味の評価がなされていない。食品添加用リパーゼではリパーゼ F-AP-15アミノが荳の油のグリセロリシスに対してリパーゼ AK と同程度に有効であった。このリパーゼを用いた MG, DG を添加したパンで風味を評価した。ショートニングのみを添加したパンは、大豆油のみを添加したパンに比較して比容積が高く (図6)、焙焼直後のパンは柔らかく2d 放置後もあまり硬くなることはなかった(図7)。一方、大豆油のみを添加したパンは比容積が小さく、焙焼直後のパンはやや硬かったがしっとりとした滑らかな生地であり好ましい風味を呈していた。しかし2d 後には著しく硬くなり、しなやかさもなくなった。そこで、焙焼直後の大豆油のしなやかさと好ましい風味を維持しつつ、ショートニングを添加したパンのように比容積が大きくふっくらとしていて2d 放置後も硬くならない特性を合わせ持つことができるように、食品用乳化剤として利用の多い MG, DG の添加効果を試験した。まず油脂に大豆油を用いた場合のパンへの効果を検討した。大豆油のみの場合は、パンの比容積が小さく老化が比較的速く進み硬くなったが、大豆油に不飽和脂肪酸の多い MG, DG を添加した場合は、パンの比容積はあまり大きくならなかったが、パンの老化の進行がゆるやかになることを確認した。大豆油にステアリン酸 MG を添加した場合は比容積は幾分増加し、パンの老化も少し抑制されることが認められたが、その効果は充分でなかった(図7)。

大豆油の20%を荳の油 GL で置換した場合、比容積は大きくなり焙焼直後の硬さはほぼ同じであるが、2d 放置後の硬さの増加は抑えられ柔らかくなった。添加量を40%にした場合比容積はむしろ減少ぎみであったが、柔らかさは増した。比容積を大きくしてパンにしっとり感と柔らかさを与えるためにショートニングをベースにしたパンへの MG, DG の添加効果を検討した。ショートニングのみの場合は、比容積は大豆油のみの場合に比較して増加し、ふくらみの良いパンとなったが、パサパサ感が欠点であった。ショートニングの20%を荳の油 GL に置換した場合 (図7, 表4の No.5) はパサパサ感のないしっとりとした滑らかな柔らかいパンにすることができ、焙焼直後の比容積もショートニングのみの場合と同程度以上でふっくらとし

たパンに仕上げることができた。2d 放置後の硬さはショートニングのみの場合と同程度以下となり、大豆油の場合のように著しく硬くなることがなかった。ショートニングに高純度のオレイン酸 MG を20%添加した場合も同様の効果が得られた(図7, 表4の No.11)。しかし、高純度のステアリン酸 MG をショートニングに20%添加した場合は、比容積の増加もなく2d 放置後パンが硬くなるのを抑制する効果もオレイン酸 MG に比較して小さかった(図7, 表4の No.12)。以上の結果、比容積、風味、硬さを総合的に判断して、ショートニングおよび不飽和 FA の MG, DG を添加したパンが最も好ましいパンとなった。すなわち比容積が大きくふっくらとしていて、焙焼直後はやわらかくしっとりとした感じで2d 後もあまり硬くならなかった。大豆油、菜種油を原料とした DG は比容積が大きくふっくらとしていて風味が良好で、焙焼直後も柔らかくしっとりとした感じがあり、2d 後もあまり硬くならなかった(図7, 表4の No.10)。DG はパンの物性改良と風味改善に有効であると確認された(図7, 表4の No.10)。酸化防止剤としてカテキンあるいはトコフェロールを添加した場合、パンの物性にほとんど大きな変化はなかった(図8)。カテキンを添加した場合には荳の油や荳の油 GL でやや感じられた荳の油の臭気なくなっていて風味により結果をもたらすことわかったが、トコフェロールを添加した場合には、消臭効果は認められなかった(表4の No.7,8)。

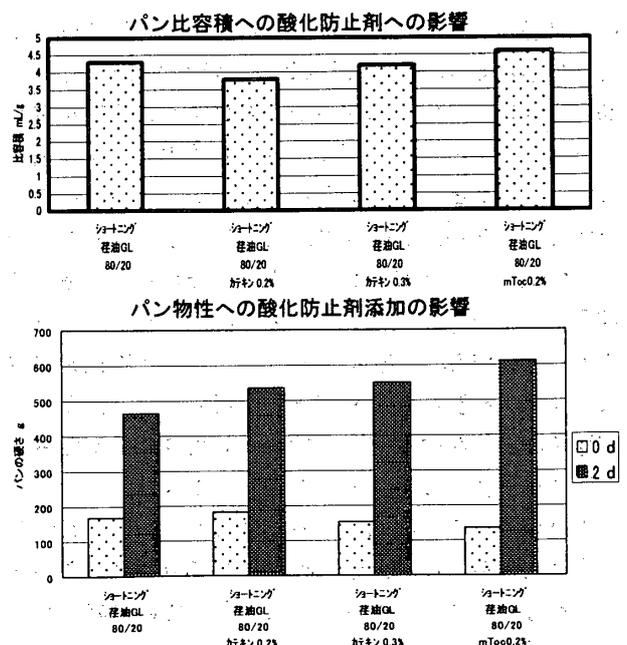


図8 パンの物性への酸化防止剤の影響

#### 4. 結語

荳の油は、栄養学的にも興味深い $\alpha$ -リノレン酸を多量に含む食用油として知られている。一方、我が国で主に消費されている大豆油、菜種油、コーン油、綿実油は、これらの原料作物の中に従来の作物のほかに遺伝子組み換え作物が存在し、厚生省（当時）により安全が確認されているものの、遺伝子組み換え作物が消費者の不安となっている。このことを考えれば荳の油は、 $n-3$ 系脂肪酸の栄養効果をもち、かつ遺伝子組み換えのない安心できる食用油ということになる。

その荳の油の有効利用の観点から、ステアリン酸モノグリセリドやオレイン酸モノグリセリドが食品の乳化剤および物性改良剤として多量に使用されているが、 $\alpha$ -リノレン酸モノグリセリドやジグリセリドの検討はあまりなされていないので、リパーゼによる荳の油のグリセロリシスを行い、得られた MG, DG をパン製造に添加してその効果を試験した。

合成条件を検討した結果、リパーゼ5400unit, グリセリン2.2~3.3g, 油脂7g に対して水を30~50 $\mu$ L 添加して反応を行った場合に、反応性を落とすことなく MG+ DG の合計量を多くすることができ脂肪酸の生成量を少なくすることができた。水が少ないと反応は進まず、水を100 $\mu$ L 以上を添加すると脂肪酸が多く生成した。リパーゼとしては、食品添加物酵素製剤リパーゼ F-AP-15 (*Rizopus sp.*) が最も有効であった。

合成した MG, DG を添加してパンを作り物性や風味を評価した。主体となる油脂が大豆油の場合は、比容積が小さく2d 放置後には著しく硬くなった。しかし焙焼直後のパンは、しなやかさと好ましい風味を有していた。ショートニングを主体とした場合は比容積が大きく2d 放置後も大豆油の場合のように硬くなることはなかったが、焙焼直後、大豆油のようにしなやかさがなくパサパサ感があり好ましくなかった。検討の結果、ショートニング+荳の油 GL, ショートニング+オレイン酸 MG, あるいはショートニング+DG (健康エコナ) を製パン用油脂として用いることにより、焙焼直後はしなやかで、2d 放置後あまりかたくならない好ましい物性のパンを得ることができた。

荳の油及び荳の油 GL を添加すると、パンにわずかな荳の油臭がした。酸化防止剤としてカテキンを添加した場合は、これらの臭気はなくなっていて好ましいパンの香りであった。

このように荳の油の MG, DG に関して、パン物性の改良効果を確認できたが、荳の油は酸化劣化しやす

い欠点をもつので、酸化劣化の抑制と、MG の収量の向上が課題であり現在検討中で別途報告する予定にしている。

謝辞 サンプルを御提供くださいました天野製菓、太田油脂、日清製油、花王、三井農林の各株式会社感謝いたします。また、いろいろご支援を賜りました名古屋文理短期大学名誉教授小山吉人先生ならびに元名古屋文理短期大学教授 高木嘉昌先生ならびに愛知県食品工業技センター 児島雅博先生に深謝申し上げます。なお本研究の要約は、日本食品科学工学会第49回大会（2002年8月 名古屋）で発表した。

#### 5. 文献

- 1) 同誌編集部, 食品と開発, 31, 18 (1996)
- 2) 渡邊浩幸, 長尾知紀, 後藤直宏, 福島陽子, 鬼沢孝司, 田口浩之, 大町登志子, 安川拓次, 内藤幸雄, 島崎弘幸, 板倉弘重, 日本油化学会誌, 47, 369-376 (1998)
- 3) 山田直人, 化学工学, 63, 578-580 (1999)
- 4) 花王株式会社, 公開特許公報, 特開平5-310567 (出願番号 特願平4-114504)
- 5) 井上茂孝, 日本食品科学工学会誌, 44, 841 (1997)
- 6) 奥山治美, 食の科学2月号, 180号, 18 (1993)
- 7) 奥山治美 編, 第1版シソ油の生理機能に関する論文要約集1987-1998
- 8) 菅野道廣, あぶらは訴える-油脂栄養論, p.42 (2000) 講談社
- 9) 山根恒夫, 油化学, 40, 965-973 (1991)
- 10) G.P.McNeill, T.Yamane, *J.Amer.Oil Chem.Soc.*, 68, 1 (1991)
- 11) T.Yamane, S.T.Kang, K.Kawahara, Y.Koizumi, *J.Amer.Oil Chem.Soc.*, 71, 339 (1994)
- 12) Y.Ota, T.Takagi, M.Suzuki, *Food.Sci.Technol.Int. Tokyo*, 3, 384 (1997)
- 13) 日本油化学会, 基準油脂分析試験法2.4.1.1 (1996)