

Food Technology Chemical Center
University of Lund, Lund, Sweden
Amm-Charlotte Eliasson Kåre Larsson

〈文献〉 Cereals in Breadmaking 〈文献紹介者〉 瀬口正晴神戸女子大学教授

製パンに於ける小麦(12)

4. ドウ⑨

(3) ドウやグルテンの粘弾性

ドウの粘弾性はタンパク質によるものと考えられている。弾力性を示す物質は、変形で使われるエネルギーをその中に貯蔵する潜在能力がなければならない。これは3次元ネットワークをとることで効果的にすすむ。ゴム弾力性の統計理論が、グルテンと同様ドウ中の分子間結合数の計算にも用いられてきた。グルテンの最初のレオロジーモデルは、グルテンタンパク質中のS-S結合が、永久不変の橋かけ3次元ネットワークを形成するという考えに基づいていた。

このようなネットワークは弾力性を示し、酸化剤と還元剤が、このネットワーク中の分子間結合数に影響を与えるというように簡単に説明されていた。このモデルでは、S-S結合が多く存在するほどネットワークは強くなるだろう。実際に、酸化剤と加熱処理の両方とも、分子間結合数を増加させることがわかった。

このモデルには、しかしながら明らかな欠点がある。粘性流がドウやグルテンで観察されるが、この現象を説明できない。そこで、SH/S-S交換反応の考えが導入された。もし、SH/S-S交換反応がおこるなら、ドウ中の3次元ネットワークは存在するが、このネットワークは永久不変ではない。

粘性流動を説明するためにはSH/S-S交換反応を導入することは必ずしも必要ではない。さらにドウの弾力性を説明するために共有結合で架橋したネットワークを前提とすることも必要ではな

い。粘弾性は、タンパク質分子の大きさと形にもよるだろう。ポリマー溶液に恒久的な架橋結合を持ったポリマーが存在しなくても、その溶液が弾力性を示すということは多くの高分子（例えば合成ポリマー）でみられる一般的な現象である。

弾力性は絡み合いという考えで説明されている。その分子の大きさと、変形が生じたとき分子がお互いに絡みあっているため生じた張力すぐにゆるめる対応ができないような大きさの分子のことである。その結果、サンプルは3次元ネットワークを形成し、変形に対して弾力性を示す。

多糖類やタンパク質のような生体高分子は、非共有結合によるネットワークのゲルを作る。このようなネットワークは常にその時だけの一時的な存在である。例えばゼラチンで架橋結合（または接合域）によって三重ラセンを生じる。多くの多糖類（カラギーナン、寒天、アルギン酸）では、一本鎖あるいは二本鎖のラセンで結ばれており、時にはイオンの作用で接合域が作られている。

二つのものが絡み合うためには、分子量はある絡み合いの生じる限界の分子量を越えなければならない。またその濃度もある臨界値、オーバーラップした濃度 C^* を越えなければならない。絡み合いの理論は、フレキシブルなポリマー溶液の性質を説明するために発達したが、一般にはこの理論をタンパク質溶液に応用することはできない。二つのものが絡み合う理論の重要な点は、恐らく希釈することによりネットワークを破壊することが可能であるという点であるが、濃度が C^* 以下になった時に

ネットワークが破壊されるに違いない。

これはグルテンではありえない。そのかわり、希釈によって過剰な水で平衡化しているようなグルテンゲルが得られる。それゆえグルテンの粘弾性は、絡み合いの考え方によっては説明することはできない。しかしながら、 β -ターン構造が、すでに述べたようにグルテンゲルの粘弾性を説明する重要な構造であると言われている。

グルテンの応力緩和測定から、十分な放置時間後には応力がゼロに近づくことがわかり、グルテンはこの時点で溶液として考えられる。グルテンの緩和時間は約1.5秒である。しかしながら、厳密に言えば緩和は $t_{1/2}$ の値だけから表現できず、そのかわりスペクトルを用いねばならない。

そのうえ、ドウとグルテン両方の応力緩和曲線は、二つの緩和の過程のあることを示す。

これらは応力速度と応力の関係図から明らかである。最初の緩和の過程は、短時間(0.1~10 s)内に起こるのに、第二の過程はずっと長時間(10~10⁴ S)にわたって起こる。応力緩和の性質は、cooperative flow(協同的流動)の理論により解析されており、この解析から配位数(z)が得られている。最初の緩和の過程では、 z は4とわかり、第二の過程では z は2であった。

この配位数は流動中に協同的に再整列するユニット数を示している。しかしながら、その理論からは、これらの流動するユニットの性質についての情報を得ることはできない。液晶の脂質相では、ラメラ相で2の配位数が、ヘキサゴナル相では6の配位数が得られた。これらの場合、流れの配位数は構造の配位数と同じである。

流れのユニットと構造のユニット間の相互関係は、グルテンやドウの場合明白ではない。いろいろな化学薬品(グルタルアルデヒド、システイン、アスコルビン酸、KBrO₃)を用いてグルテンを処理すると、流れのユニット構造に関するいくつかのデータが得られた。

第一の緩和の過程が、部分的にある方向をもった糸状構造中で生じ、一方、第二の緩和の過程はラメラの上層構造中で生じることが考えられた。グルテンにKBrO₃やアスコルビン酸を添加すると、 G と $t_{1/2}$ が増加した。一方、システイン添加で

は G と $t_{1/2}$ は減少し、 δ の増加とともに、 G' も減少した。

(4) ドウのレオロジー性質に影響するデンプン

デンプンはガスを含まないドウ体積のうち約60%を占める。ドウの段階ではデンプンが糊化する温度には決してならないので、デンプンのゲル形成を考える必要はない。デンプンは、その占める体積のためにドウのレオロジー的性質に影響する。アインシュタインの等式によると、分散相の粘度と体積の間には次のような関係が存在する。

$$\eta_{rel} = 1 + \alpha_1 \times \Phi$$

この等式で η_{rel} は懸濁液の粘度、 Φ は懸濁している物質の相体積、 α_1 は定数である。この等式は希釈懸濁液に適用され、濃度の高い懸濁液の時にはより高い数値が導入されなければならない。更に、この等式は懸濁された物質は球状の堅い微粒子からなるという仮定である。他のタイプの微粒子では、 α_1 がその微粒子の形状で変わる。デンプン粒は、ドウ中では堅いが球状ではないとみなされる。

充填剤として微粒子が高分子溶液に加えられる時、強化効果が予想される。デンプン粒に二種類の粒子サイズが存在していることも、またドウのレオロジー的性質を左右していることが予想される。相対粘度の最小値は、充填剤区分とその各充填剤区分の混合比によってきまる。濃縮された分散溶液が弾性を示すこともまた考えられる。

デンプンが加えられた時グルテンゲルの示す強化の効果が解析されてきた。貯蔵率はタンパク質/デンプン比に関係しており、弾性率 G' はタンパク質/デンプン比が減少するにつれて増加する。相角度 δ もタンパク質/デンプン比により変化するが、その比が減少するにつれて δ は減少することがわかった。

もう一つの結論は、デンプンは単にグルテンマトリックス中で内部充填剤の粒子ではないということである。グルテンの示す粘弾性の直線領域はかなり簡単にみつかるが、デンプンが入ると、この直線の性質が失われるか、あるいは少なくとも低ひずみ値を示すようになる。

興味ある観察は、デンプンとグルテン区分で再合成した粉のレオロジー的性質が未分画の粉のレオロジー的性質と同じではないということであ

る。再合成粉は本来の粉よりも高いG'値、低い δ 値を示す。もし、水溶性の区分がそこに加えられるなら、G'は減少し、 δ は増加するが、しかし完全に再合成されたドウでもまだ本来の粉とは異なる。ある説明では、分画法で用いられる凍結乾燥が構成要素に影響し、デンプン-グルテンの相互作用が変化したとされている。

製パンでのこの粘弾性の重要性はどうだろうか？ 同一のレオロジー的性質は、水分含量をあわせることによりどんな小麦粉でも得ることができる、最近の報告でBloksmaは、ベーキング過程で要求されるレオロジー的性質は、伸張性と十分に大きな粘性であると結論した。応力が弾性の重要性に関わりがあるとする考え方は、妥当ではないと彼は結論した。

(5) 小麦粉の品質

異なった小麦粉は、ドウに異なったレオロジー的性質を与える。負荷を与えた直後（時間で $t=0$ ）得られた緩和率は、各小麦品種から作られた小麦粉ドウにそれぞれ特徴を与えるが、23品種の小麦粉では、Gは7.8~14.7kPaの範囲内に納まった。Gとタンパク質含量との間には、簡単な関係はない。異なった春小麦を製粉工場で混合し、その各小麦粉ストリームを調べると、Gは12~25 kPaの範囲内であり、冬小麦の混合物からできた小麦粉のストリームを調べると、Gは10~18kPaの範囲内であった。

直線回帰分析を行ってGとタンパク質含量、デンプン量、損傷デンプン量の間の相関関係を調べた。損傷デンプンとの場合のみ0.500以上の相関係数（ r^2 ）であった。タンパク質含量に対する相関係数は、春小麦の場合 $r^2=0.02$ で、冬小麦では0.245であった。

水分含量と統計上の頻度数が同じ時、ハードレッド春小麦粉ドウは、ソフトレッド冬小麦粉ドウよりもずっと高いG'を示した。その差は、水分含量が減少する時減少した。他の報告では、最高のベーキング適性を示す小麦粉は、最高のG'値を示し、最低の δ 値を示している。

一小麦品種では、G'はタンパク質含量により左右するが、異なった小麦と比較する時には必ずしもこのG'値は、タンパク質含量に左右されないと

いうことも観察されている。一般に、良いベーキング適性を示す小麦粉と言われるものは、G'、G''、G値が高く、 δ 値が低い。伸張性は特にオープンライズの間、品種間で異なる。

レオロジー的性質の違いは、タンパク質の分子量の分布の違いによるものであろう。希塩酸中での連続抽出操作を含む分画方法は、ドウのレオロジー的性質に及ぼす影響を検討するために使用されてきた。得られた各区分を1%添加した後、このドウを小振幅発振器で測定して得られた結果は、前に述べられたドウディベロップメントへの同一区分の影響の結果と一致した。HMW区分はG'を増加し、 δ を減少させたが、より強く、より構造的になったネットワークがこれらのドウ中でできていることを示している。より低分子量側分布からなる区分はこれと反対の効果を示した。

(6) 添加成分

小麦粉ドウに添加されるもののほとんどが、そのレオロジー的性質に影響を与える。事実、いくつかの材料、例えば乳化剤と同様に酸化剤や還元剤はこの目的で添加されている。しかし、ドウのレオロジー的性質への添加効果を研究するためこれまで行われた基本的なレオロジー測定は、ほんのわずかであった。システインはG'を減少させ、 δ を増加させるが、ヨウ素酸塩はG'を増加させるが、 δ には顕著な効果はない。レンチンは応力緩和測定で、Gの増加を示している。

6 ドウの構造

この章の最終セクションとして、我々はこれまでの議論を要約し、図1に示したドウより、幾分詳しい図を示した。

(1) 互いに出入りしあう水を含んだ二相形成

ドウをミキシングした時に、その構造にあらわれる結果は、水を含む二つの相、すなわちグルテン相と自由水相による連続したネットワークの形成である。自由水相中の水相対量は低く、ドウ中の水分分量は40%（W/W）で、そのうち自由水は約17%である。このような少ない分量がどのようにして連続した中間物を形づくるのか？ デンプンの位置を説明する。

もし、デンプン粒がグルテンゲルに加えられる

と、タンパク質ユニット間の界面は水のゾーンになる。十分に大きな平面状の区域がなくてもグルテンゲル中にこういった界面があれば、デンプンがその水相に入った時には、界面エネルギーは確実に減少するであろう。もし、水分含量がグルテンゲル相の膨張の限界以上にまで増加するなら、明らかに自由水はデンプン粒を湿らせるだろう。二つの相、自由水+デンプン/グルテンゲルは、約1:1の体積の割合であるだろう。それらが互いに出入りするネットワークを形成することは、それゆえ驚くことではない。

これまで我々が他の構成要素を無視してきた状況では、水溶性タンパク質とペントザンは、自由水の相と脂質-水相（これはグルテン相中で、それとは別れて集合体を形成している）に分布している。ミキシングされたドウ中に見られる分離水の水滴同様、デンプン粒をおおっている分離水は、電子顕微鏡により、事実はっきりと証明されている。

もしデンプン粒表面が水でおおわれており、この相がドウの全容積の約半分を占めるなら、それらは連続したネットワークになるであろう。その理由は、界面エネルギーがこうして減少すると思われるからである。このようにグルテンゲルに対する接触範囲は小さくなるであろう。

図14に示すように、デンプン粒は表面を自由水で包まれており、その様子が図中にみられる。これらの粒子は、連続グルテンゲルのネットワークと関係している。グルテンゲルは斜線で示したところ。グルテンゲルは、水と融合しているデンプン粒間のスペースを埋めていると思われる。

グルテンゲルからデンプンを簡単に洗い出すことができるという事実は、このような相の分離と一致している。もし、デンプン粒がグルテンゲルに直接結びついているなら、ゲルの崩壊なしで十分な水の中にデンプン粒を外しだすことは不可能であろう。

(2) 分散した気泡

気泡のまきこみについては、以前詳細に説明した。ここでは、我々は小麦粉の水和、ドウミキシング、発酵を通じて分散気泡の詳細な構造変化について述べてみたい。

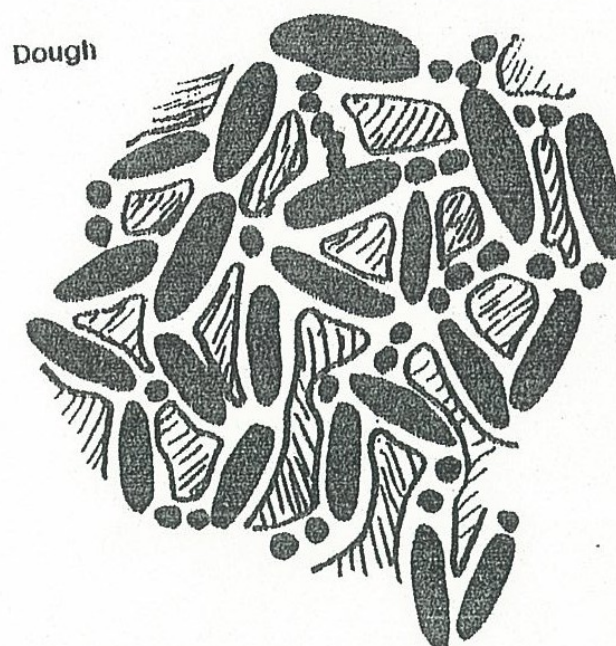


図14 水を含んだドウは、互いに出入りしあっている二相形式の構造

小麦粉の水和とは、多くの気泡が不均一な水-小麦粉混合物中にトラップされることを意味している。これは小麦粉粒子表面が平滑でないために起こる。これらの最初の気泡の形状は、一般に球状ではない。このことを理解するために、より一般的な式で書かれたLaplace-Young式を考えねばならない。

$$\Delta p = \gamma (1/R_1 + 1/R_2)$$

これは、どんな表面上にでも存在する圧力傾斜であり、 R_1 と R_2 は曲率の主要半径である。

もし、図15に示すように界面が平面であれば、デンプン粒表面のくぼみは、外側の水に対して安定な気泡をつくることができる。これに関し、小麦粉デンプン大粒区分は、ときどき二ヵ所くぼみのある形を取っていることに気づく。このように水に対して平面状の表面であることは圧力傾斜がゼロである安定な気泡を与える。ところで、これは小麦デンプンが他のデンプンに置き換えてペーキングすることができないという事実の一つの説明である。

これを示しているもう一つの例として、catenoid(懸鎖線面)の形成がある。二つの輪の代わりに、二つの固形粒子の二つの丸い表面がある。曲率の平均値にゼロ値を用いれば、気泡が自然と

水和時に形成される。これらの気泡が形成されるとすぐに、表面活性分子はその界面に吸着され、界面エネルギーを低下させる。

しかしながら、機械的ミキシングの間、これらの気泡はドウの本体へ移り、球状の気泡に変わってゆく。その理由は、固まりの移動が起こることや、機械的に引き起こされる圧力効果がある。この段階で、水溶性タンパク質や、恐らく糖タンパク質等が、新しい空気／水の界面で生じる単層膜形成の重要な担い手である。

カミソリの刃で発酵した小麦粉ドウを切ってみると、あわ状の構造を見ることができる。気泡のサイズは、ドウが捏ねられていない時はかなりばらばらである。機械的にドウを攪拌すると、ドウ全体は変形し均一の方向に進む傾向があり、それによって気泡をある狭い範囲のサイズに分布するようにする。

ミキシングの後、発酵は、気泡を閉じこめて密封状態にする。グルテンゲルタンパク質は、今やガス／水の界面で競い始める。この過程で、グリアジンとグルテニンのLMW区分は最初に水溶性タンパク質に置き変わり、それから引き続いてMMWタンパク質とHMW外パク質に置き変わってゆく。

より大きなタンパク質形成に変わってゆくという現象は、タンパク質が界面に吸着するという一般的な現象である（L. VromanによるVroman効果として知られているが、血液タンパク質の競合現象ではじめて発見された）。面している二つのタンパク質分子間、特にHMW間のSS架橋の形成は、薄膜の機械的な強度を増加するであろう。しかしながら、それは、また π -Aの等温線から明らかのように、薄膜の圧縮性／伸張性を減少させるであろう。

二つの水を含んだ相と、最初に形成された気泡、最後の気泡等に対するそれらの関係はどうなっているのだろうか？ この疑問は以前には答えなかったが、以下の我々の考えは、きちんとした証拠には基づいているけど、多少推論的である。

水和中にまずトラップされる気泡は、固体のデンプンや貯蔵タンパク質粒子の表面に付着すると考えられる。この段階では、“自由”水という水の

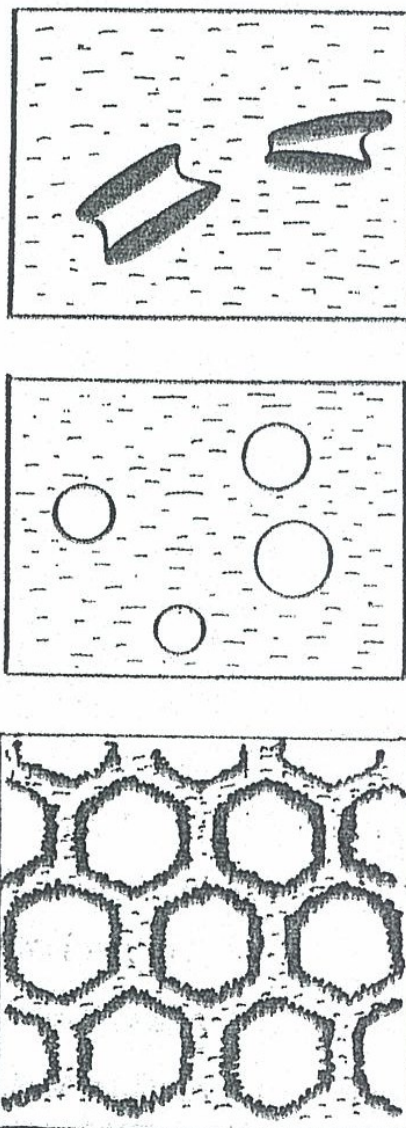


図15 気泡の成長

ミキシングの始め（平均曲率ゼロ、図上）
ミキシングの終り（球状、図中）、最終的な
パンの泡構造（図下）。気泡とデンプン粒、
タンパク質だけが界面に示される。

相とは別の水の相があるとは思えない。この水相中にとけた水溶性表面活性分子が、気泡表面に吸着し、グルテンゲルはミキシング中にこの自由水を吸収して形成してゆく。

発酵の最終段階で標準的な泡構造が作られた後、貯蔵タンパク質が界面を形成することはかなり明らかであり、これらのタンパク質の界面における性質から判断すると、グルテンゲル自体がアラメラの中心である界面ゾーンと、自由水ーデンプンを形成すると考えるべきである。これらの構造中の脂質集合体は、グルテンゲルと会合することが知られている。