

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(7)

4. ドウ④

(3) 還元反応

もし、システイン (SH基を持つ) あるいはシステイン (S-S結合を持つ) がグルテンに加えられるなら、何れも柔軟なグルテンになる。ドウへのグルタチオンの添加も、グルテンを柔軟にし、力を弱くする効果がある。その効果はS-S結合の還元によるものと考えられる。SH基数の増加は恐らく還元されたドウの粘性が増大することから予想される。

システイン処理したグルテンの示す緊張-緩和の現象も、分子間結合数の減少によるためと説明することができる。Gと $t_{1/2}$ の両方が減少すると、その結果、グルテンは柔らかくなり、網目構造も少なくなる。エクステンソグラムもシステイン、グルタチオン添加がドウの軟化を示した。以前、かなり少量のSH基とS-S結合だけが、ドウレオロジーに活性な物質であると言われたことがある。最も大きな分子量を示すタンパク質でも、そのうちの4~5%のS-S結合が開裂すると、分子量変化が生じる。

パンベーキングを行う時、システイン (L-シス

테인塩酸塩) のような還元剤の添加が有益である。あるミキサーに対して小麦粉の力が余りにも強すぎる場合は、ミキシング時間を延長してもドウのディベロップは進まない。そのような時、システイン添加はドウのディベロップメントに有効である。機械的ドウディベロップメントに必要なエネルギー量は還元剤が使用されると低下する。

(4) 酸化還元剤のメカニズム

最も一般的に使用される酸化剤はアスコルビン酸と臭素酸カリウム (プロメート) で、両方ともゆっくりした反応の酸化剤である。速い反応の酸化剤として、ヨウ素酸カリウム (KIO_3) とアゾジカーボンアミドがある。添加最適量は酸化剤の間で異なり、それらの間で相乗効果もある。アスコルビン酸のみでは酸化剤として十分ではない。更に、アルコールビン酸の効果は、伝統的な古いミキシング方法が用いられるか、あるいは近代的な激しいミキシング方法が用いられるかにより異なる。

中間ないし短いミキシング時間を必要とする小麦粉、あるいは高タンパク質含量の小麦粉では、80ppmのアルコールビン酸、あるいは100ppmのプロ

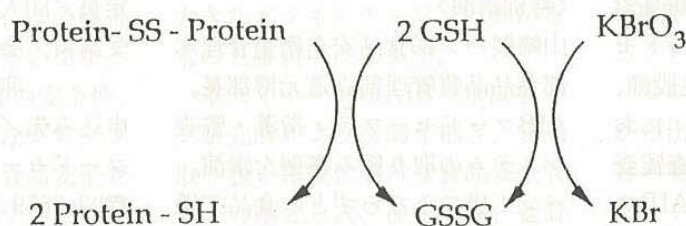


図7 小麦粉ドウ改良に与える KBrO_3 (プロメート) の作用

メートで何れも最高の結果を得る。グルテンに8,500PPmのプロメートを添加し、更にアスコルビン酸を添加するとグルテンのレオロジー的性質が影響を受け、 $t_{1/2}$ とGが増加する。

酸化剤による酸化反応のメカニズムが全ての細部にわたって明らかになっているわけではない。その中でプロメートによる酸化メカニズムは他より単純である。図7に示したような反応で進む。ドウにプロメートが加えられると、コントロールに比べ多数のS-S結合と僅かのSH基が検出された。プロメートの効果は、発酵の終わり頃になってはっきり現われてくる。

アルコルビン酸の場合の酸化反応のメカニズムを図8に示した。L-アルコルビン酸は最初にL-デヒドロアスコルビン酸 (DHAA) に酸化される。DHAAは活性の高い物質である。DHAAの添加は、アスコルビン酸の添加と同じようにドウレオロジーに同一の影響を与える。DHAAは、グルタチオンとともに、図8の交換反応のように他の反応にも関与する。グルタチオンデヒドロゲナーゼ (enzyme) という酵素は小麦粉中に検出される。DHAAは小麦粉の水抽出液中のグルタチオンと素早く反応することが知られている。

アルスルビン酸の改良効果は、L-アスコルビン酸だけが示す効果である。D-イソアスコルビン酸がドウに加えられると、ミキシング中にデヒドロ-Dイソアスコルビン酸に変化するが、この物質は、ドウディベロップメントに影響しない(酵素反応が関与するため光学異性体は同じ効果を示さない)。

アスコルビン酸の第1段階の反応、DHAAへの転換反応はいくつかのルートで進む。アルコルビン酸オキシダーゼというこの反応を特異的に触媒する酵素があるが、上に述べたD型の効果や他の

結果から、酸化反応はこの酵素を必要としない。アスコルビン酸オキシダーゼ以外に、転換反応には他の要因が必要であり、次の実験からそれが説明される。

小麦粉-水混合物が低ミキシング(最適条件である3.5分間の代わりに1分間のミキシング)された時、添加されたアスコルビン酸の78%が回収された。その後30分間放置してもDHAAへの転換反応は殆ど起こらなかった。もし、イーストがドウ中にあるなら、DHAAへの転換反応は1分間のミキシング中と放置時間の間に更に進んだであろう。しかし、15分間ドウを休ませた後でも、添加されたアスコルビン酸の33%はそのままアスコルビン酸として分析された。もし、小麦粉-水の懸濁液が最適条件(3.5分間のミキシング)でミキシングされれば、添加されたアルコルビン酸の半分はミキシング中にDHAAに転換されるだろう。そして最後にイーストが加えられた上、ドウが最適条件でミキシングされると、添加したアスコルビン酸の全てがミキシング中にDHAAに転換された。これらの結果は、アルコルビン酸のDHAAへの酸化が空気中の酸素、またはイーストの作用により行われることを示している。

酸化の第一段階(アスコルビン酸→DHAA)は、脂質の酸化と同じように、ドウに起こる他の酸化反応の副反応として起きるものと推測される。脂質の酸化に関しては、それがタンパク質の酸化と関係しながら一時的に油脂の過酸化物を生じること以外、パンベーキングの機能的な面とは恐らく関係ないものとされている。この酸化にも、またリポキシゲナーゼが関与している。ヒドロキシ脂肪酸族のようなアシル鎖の中心に極性域を持つ最終生産物があるが、このようなものは脂質のラメラ液晶相を安定化させるのに都合の良いものと思

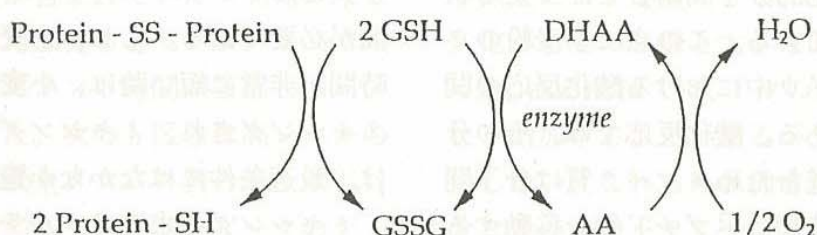


図8 小麦粉ドウ改良に与えるアスコルビン酸 (DHAA) の作用

われる。

ドウ中にトリヒドロキシ（分子中に-OH基が三つある）基のある脂肪酸が生じることが実験的に明らかにされている。Gravelandは、リノレン酸からリポキシゲナーゼにより作られるヒドロキシル酸が、グルテンとのカップリング反応によってヒドロキシ脂肪酸になることを提案した。これら一連の酸化反応が、脱脂した小麦粉中ではゆっくり起こるということから酸化反応への脂質の重要性が証明された。小麦粉に水が混じると、酸素はエステル化していない遊離の多価不飽和脂肪酸の酸化に消費される。酸素の消費量は全粒粉の方が（0.1-3.0 μ mol、O₂/g、10分、25℃）、小麦粉より（0.01-0.03 μ mol、O₂/g、10分、25℃）ずっと高い。

もし、リポキシゲナーゼとリノール酸エステルがアルコールビン酸共存下でインキュベートされると、アルコールビン酸は酸化される。ミキシング中にリポキシゲナーゼ（大豆粉として加える）を添加すると、ドウの安定性が増加することはよく知られている。リポキシゲナーゼは、ドウのレオロジー的性質に直接影響し、タンパク質中のSH基を酸化し、SH/SS交換反応に関与する。

(5) クロリネーション（塩素処理）

小麦粉のクロリネーションは、小麦粉の漂白とそのベーキング適性の改良を目的として長い間使用されてきた。これはクロリネーションが“一般に安全なものと認められる”という理由からである。しかし、我々はクロリネーションでできる小麦粉中の化学物質について安全な情報を持っているわけではない。この件について終わりのところでもう一度振り返ってみたい。

小麦粉貯蔵タンパク質のクロリネーションは、クロールガスと固相の反応である。



反応式の点線は反応基がもう一方の反応基に出来る限り接近し、酸化的分子間結合を作りえる状態にあることを示している。この点で小麦粉のクロリネーションと、ドウ中における酸化反応の間には明らかな違いがある。酸化反応では、その分子間反応が水媒介で進むためタンパク質は分子間結合が最もしやすい状態にペプチド鎖を移動することができる。

カロチノイドや脂質の酸化は小麦粉の漂白の原因になり、その結果は簡単に分析できる。グルテンタンパク質は、クロリネーション後の新鮮な小麦粉が、新たに酸化されても全くそれ以上の変化を示さないことから、グルテンタンパク質へのクロリネーションによる酸化が、間接的に証明されたとされている。小麦粉が熟成する時、酸素の効果も塩素の酸化同様、固相で起こる特有の反応と言える。デンプンへのクロールの影響は先に論じたが、クロールがあるとクロール-アミロース、あるいはクロール-アミロペクチン複合体の一時的形成が起こり、それがデンプン粒表面で不可逆的構造変化を引き起こしていると考えられている。

脂質に与える前述の酸化の効果に加えて、別のクロリネーションの効果がある。海洋生物の脂質に関する最近の論文には、クロールが二重結合と反応して全く安定なジクロロアシル鎖を形成することが述べられている。もし、このような脂質が、小麦粉中でも作られるなら、それらは物理学的見地（クロールのファンデルワースの半径はメチル基のそれに近い）から、脂質中のメチル基を持つ脂肪酸のグループのような性質を示すものと予想される。さらに、このようにクロールの入った脂質は、リポキシゲナーゼや酸素に接触しても過酸化物を形成することはできない。

ここではクロールの入った脂質のような未知の化合物の可能性を述べたが、小麦粉で起こる化学反応の毒性について、もっと多くのことが知られるまで、小麦粉クロリネーションに対する安全性は疑われる。

3. ミキシングの要求性

すでに小麦粉の違いによって、各々ミキシングの条件が異なるということは述べてきた。優れたベーキング結果を示す小麦粉は、中間から中間より長めのドウディベロップメントとミキシング時間が必要である。もし、小麦粉の持つミキシング時間が非常に短い時は、小麦粉は簡単にオーバーミキシングされ、ミキシング時間が非常に長い時は、最適条件にはなかなか達しない。

ミキシング要求性はグルテン相の構成成分と関係がある。グリアジンはドウに伸展性を与えるの

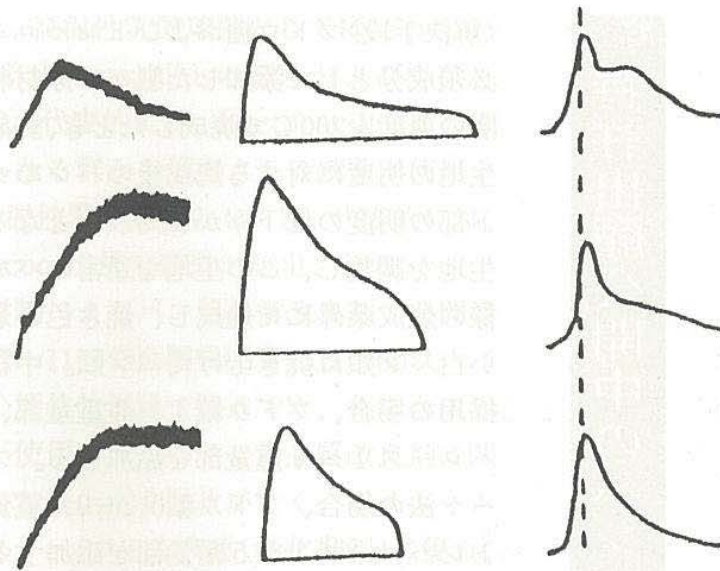


図9 小麦粉ドウのミキシングに及ぼす各種小麦タンパク質区分の影響

2 M尿素(上、中段)、0.1MNaOH(下段)で抽出した小麦粉タンパク質による影響で、(左) ミキソグラフ、(中) アルペオグラフ、(右) ゲル濾過クロマトパターンを示す

に対し、グルテニンは強度と弾力性を与える。グリアジンが多いほどミキソグラフのピークに達するまでのディベロップメント時間は短くなる。しかし、同じグリアジン/グルテニンの比率を持つものでも優れたベーキング結果を与える小麦粉は劣ったベーキング結果を与える小麦粉より長いドウディベロップメント時間が必要である。

優れたベーキング効果を与え、中間より長目のミキシング時間を必要とする品種の小麦では、高分子量(HMW)タンパク質を高含量含んでいる。優れた小麦の品種の酸化的改良は、HMWタンパク質の増加と深いつながりがある。

これらのことは小麦粉のミキシングの必要性がタンパク質分子量分布と関係があることを示している。

各タンパク質区分による影響を図9に示した。もっと細かい分析が、小麦グルテンを希塩酸で連続的に抽出した10区分について行われた。得られた区分は分子量分布が各々異なり、ドデシル硫酸ナトリウムポリアクリルアミドゲル電気泳動(SDS-PAGE)や、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いて、そのグルテニンやグリアジンタンパク質を分類した。最初の4区分にはグルテニンの低いレベル量が含まれていた(50%以下)。それらを小麦粉に1%加えるとミキソグラフでのピークのディベロップメント時間が短縮し、パン容積も僅かに減少した。次の5区分は高レベルのグルテニンが含まれ(全タンパク質の55~80%)、パン容積増加と同様にミキソグラフピークのディベロップメント時間が長くなった。最後の区分は

グルテニンが高含量で含まれ、HPLCで用いられる緩衝液には溶けないタンパク質がかなり含まれていた。この区分はパン容積にはマイナスの影響があり、前の区分よりずっと僅かのディベロップメント増加しかみとめられなかった。

ドウの基本的なレオロジー測定を行う最大の理由は、レオロジー用語を用いて最適ディベロップメントの位置を表現することである。精密な測定装置を用いると、別の方法では無視されるような微妙な違いを測定することが可能で、各処理後の小麦粉ドウの性質を調べるのに用いられている。

例えば異なった4種のミキサー(ミキソグラフ、ファリノグラフ、ホバートミキサー、タラップミキサー)で、小麦粉ドウが各ミキサーで最適状態になるまで混合した時(最適状態はベーキング結果で判断)、 G' と δ を調べると各々同一の値を示した。この研究で用いられた小麦粉では4種のミキサーで G' は11.1~13.1kpaで、 δ は26.5~28.1であった。ミキシング時間は、小麦粉の種類と関連のあるストレージモジュールとロスモジュールに影響を与える。ある品種ではミキシング時間に伴って G' が減少したのに、 δ は少しも影響されなかった。

ドウ放置時間の間ドウに生じる変化はレオロジー測定により定量できる。そしてそのレオロジー変化が小麦の品種と大きな関係のあることが分かった。ある品種では、ドウの放置時間の間に G がかなり増加することがあるが、他の品種では全く変化しない。これらの品種も、またミキシング不十分な時やオーバーミキシングの時、それぞれ異なった反応を示す。