高分子電解質の小麦粉生地物理性に対する影響

清水 徹, 荒木真喜子

(日清製粉中央研究所)

昭和 43 年 12 月 24 日 受 理

Influence of Polyelectrolyte on the Physical Properties of Wheat Flour Dough

By Toru SHIMIZU and Makiko ARAKI

Central Research Laboratory of Nisshin Flour Milling Co., Ltd.

The influence of gums on the physical properties of wheat flour dough has been studied. From the results of Farinograph absorption, Extensograph structural relaxation and rheological data—elasticity, viscosity, creep and relaxation—, it was observed that the water binding capacity of dough increased remarkably with polyelectrolyte such as sodium alginate.

Alginate was found from the gluten fraction separated from the dough containing sodium alginate. From this fact, it is supposed that polyelectrolytes combine with gluten protein strictly.

(Received December 24, 1968)

緒 言

タマリンド、ローカストビーン、グアーなどの植物種子の水溶性多糖類、寒天、アルギン酸などの海藻の水溶性多糖類、セルロース、澱粉などの水溶性誘導体はガム類と総称され⁽¹⁾、食品加工において増粘剤や安定剤として常用されていることは衆知のとおりである。小麦粉を主原料とする製パン、製菓、製麺などの場合もこれらのガム類はかなり普遍的に用いられている。

小麦胚乳部にはキシロース、アラビノースより成る水溶性ペントザンが約 0.5% 存在しており、小麦粉生地の物理性状に関与していることが知られている。しかしこのペントザンにはウロン酸は存在していない⁽²⁾。そして稀酸中でグルテン蛋白質とペントザンが相互作用によりゲルを形成することが報ぜられている⁽³⁾。

筆者らはカルボキシル基をもつ水溶性多糖類とカルボキシル基をもたない水溶性多糖類を数種選び、これを小麦粉に添加した場合の生地の保水性、レオロジー的性質について検討を行なった。そして高分子電解質であるアルギン酸（ポリマンノウロン酸）塩は、グルテン蛋白質と結合して増粘効果を示すのであろうという知見を得たので報告する。

実験材料および実験方法

1. ガム類添加小麦粉 小麦粉はカナダ産硬質春小麦を原料とする Long patent 粉を用いた。乾物ベースで灰分 0.47%, 粗蛋白 14.3% であった。

高分子電解質としてアルギン酸ナトリウム（以下 Alg Na と略記）、繊維素グリコール酸ナトリウム（CMC Na）、解離基の存在しない水溶性多糖類としてタマリンド種子多糖類（TamPS）、ローカストビーン種子多糖類（LBPS）の 4 種をガム類として用いた。これらの市販品を水に溶解し、不溶物を除去後、過剰のアルコールを加えて生じた沈殿を集め、含水アルコール、アルコール、エーテルで順次洗浄後乾燥粉碎してガム類試料とした。

小麦粉と所定量のガム類を篩で十分に混合し、ガム類添加試料粉（以下試料粉と略記）とした。1% 添加とは 100 g の試料粉の中に 1 g のガム類が含有されていることを示すこととする。

2. ファリノグラフによる吸水率の測定 試料粉 300 g を用い AACC 法の Constant flour procedure⁽⁴⁾ により、最大粘度が 500 単位に達する場合の加水量の粉に対する比率（%）をもって示した。

3. エキステンソグラフによる構造緩和の測定 生

地はファリノグラフを用い, AACC 法のエキステンソグラフ測定法⁽⁵⁾によって調製した. すなわち試料粉 300 g, NaCl 6 g に所要の水を加え, 粘稠度 500 単位とした. 同一条件の試料生地 6 個を調製し, ねかし時間 (温度 30°C) を 10, 15, 25, 40, 60, 90 分として引張り試験を行ない, 伸長度 5 cm における引張り抵抗の経時変化をもって構造緩和⁽⁶⁾とした. 結果は実験データをそのまま示し, 実験式のあてはめは行なわなかった.

4. 二重円筒レオメーターによる粘弾性の測定 筆者らにより生地に適用できるよう考案した Schwedoff の装置⁽⁷⁾を用い, 前実験と同一条件で調製した生地 (ねかし時間 60 分) で 30°C におけるクリープおよび回復実験を行なった. 装置の概要を Fig. 1 に示す.

ねじれ常数 4.36×10^4 dyne·cm のピアノ線で内筒を

Fig. 1. Double Cone Rheometer (Schwedoff's apparatus).

A : Cylindrical cup ($R_1 = 1.50$ cm)
 B : Cylindrical bob ($R_2 = 2.50$ cm)
 C : Piano wire ($k = 4.36 \times 10^4$ dyne·cm)
 D : Dough ($h = 7.6$ cm)
 Temperature of measurement : 30°C

吊り, 上端を瞬間的に 5.04 rad ねじった. 一定時間 (原則として 360 秒) 後上端のねじれを解除し回復実験を行なった. 内筒の回転は小鏡を固定し, lamp and scale で測定した.

外筒の半径	$R_2 = 2.50$ cm
内筒の半径	$R_1 = 1.50$ cm
試料生地の長さ	$h = 7.6$ cm
ピアノ線ねじれ常数	$k = 4.36 \times 10^4$ dyne·cm
上端のねじれ角	$\psi = 5.04$ rad
内筒のねじれ角	θ rad
観測時間	t 秒

とすると, 内筒壁における応力 p および, ひずみ e は次のようになる.

$$p = \frac{k\psi}{2\pi R_1^2 h} = 2.16 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$$

$$e = \frac{2R_2^2 \theta}{R_2^2 - R_1^2} = 3.125 \theta$$

したがって, 内筒の回転を上端のねじれの 4.5% 以内, すなわち $\theta = 0.23$ rad, $e = 0.73$ 以内に抑え, クリープおよび回復実験とみなして以下の解析を行なった.

$e-t$ 関係から常法⁽⁸⁾により Fig. 2 に示す四要素模型 A に適合せしめ, ついでこれを等価な四要素模型 B に轉換し, 瞬間弾性率, 遅延弾性率, 遅延時間, 定常粘性率, 2つの緩和時間を算出した.

5. アルギン酸の確認 アルギン酸添加生地から分離した多糖類区分中のアルギン酸の確認は, 小麦粉に在来存在する水溶性ヘミセルロースにウロン酸の含まれて

Fig. 2. Four Elements Model.

Retarded time $\lambda_A = \eta_{A2}/\gamma_{A2}$
 Relaxation time $\tau_{B1} = \eta_{B1}/\gamma_{B1}$
 $\tau_{B2} = \eta_{B2}/\gamma_{B2}$

いないことから、多糖類区を一定量のアルカリに溶解し、酸で逆滴定して大略の目安とした。

アルギン酸 1 mg=1/50 N NaOH 0.250 ml

さらに、アルギン酸を塩酸によりフルフラールに分解し、ついで Bial 試薬と反応せしめて生成する緑青色物質⁽⁹⁾の吸収スペクトルより確認した。

Bial 試薬： オルシノール (3,5-ジヒドロキシトルエン 0.714 g, 硫酸第二鉄アンモニウム 0.06 g を 75 ml の濃塩酸 (比重 1.18) に溶解し、水で 100 ml に定容する。

方法： アルギン酸 100 μ g 程度を含有する水溶液 2 ml に Bial 試薬 4 ml を加え、15 分間沸騰水で加熱後 2 分間冷却し、生成した緑青色物質を 8 ml のアミルアルコールに転溶し、アミルアルコール層の 600~800 m μ の吸収スペクトルを求めた。

実験結果および考察

1. ファリノグラフによる吸水率

Fig. 3 に 0.5, 1.0% の AlgNa, CMCNa 添加粉および 1.0, 1.5% の TamPS, LBPS 添加粉の吸水率を示す。

AlgNa と CMCNa, TamPS と LBPS はきわめて類似した傾向を示し、かつ高分子電解質である前者のグループの方が吸水率増加効果の大きいことが認められた。

ファリノグラフは抵抗自記装置をもったミキサーであ

り、粉と水とのミキシング開始後 10 分程度の生地粘稠性を尺度として吸水率を推定するものである。したがって、ファリノグラフによって示される吸水率のみをもって、生地の一般的な保水性を示すと考えことは危険である。

2. エキステンソグラフによる構造緩和

すでに述べたように本実験では NaCl 添加生地で行なった。ファリノグラフ吸水率を水の場合と食塩水の場合と比較すると次のとおりであった。

添加ガム	添加量	吸水率(水)	吸水率(食塩)
対 照	—	58.5%	56.5%
AlgNa	0.5	63.5	60.2
CMCNa	0.5	63.3	60.6
TamPS	1.1	64.0	61.6
LBPS	1.1	63.3	60.4

NaCl が共存しても AlgNa, CMCNa の方が TamPS, LBPS より吸水率増加効果は大きい、その差は水の場合より小さくなっている。これは高分子電解質の水溶液の粘性率が塩類によって減少することと共通の現象と考えられる。

構造緩和の実験結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 3. Farinograph Absorption.

○—○ AlgNa □—□ CMCNa
●—● TamPS
■—■ LBPS

Fig. 4. Extensograph Structural Relaxation.

×—× None ○—○ AlgNa
□—□ CMCNa ●—● TamPS
■—■ LBPS

構造緩和は整型により強制的に規則づけられた生地の内部構造が、経時的に自由な状態に戻る過程を示すものであるが、TamPS 添加生地は対照より緩和が遅く、AlgNa, CMCNa, LBPS の順に対照より緩和が速いことが認められたが、五者の間に大きな差があることは認められなかった。

3. レオロジー的性質

Fig. 5 にクリープおよび回復実験の結果を示す。

これを基に解析した瞬間弾性率 γ_{A1} , 遅延弾性率 γ_{A2} , 遅延時間 $\lambda_A (= \gamma_{A2}/\gamma_{A1})$, 定常粘性率 η_{A3} , 2つの緩和時間 $\tau_{B1} (= \eta_{B1}/\gamma_{B1})$, $\tau_{B2} (= \eta_{B2}/\gamma_{B2})$ を Table I に

Fig. 5. Creep and Recovery.

×—× None ○—○ AlgNa
□—□ CMCNa ●—● TamPS
■—■ LBPS

Table I. The Influence of Gum on the Rheological Terms of Wheat Flour Dough

	None	AlgNa	CMCNa	TamPS	LBPS
Addition %	0	0.5	0.5	1.1	1.1
Absorption %	56.5	60.2	60.6	61.6	60.4
Dough consistency u.	500	500	500	500	500
Coefficient of instantaneous elasticity $\gamma_{A1} \times 10^{-4}$ dyne/cm ²	3.48	3.60	3.48	3.29	2.54
Coefficient of retarded elasticity $\gamma_{A2} \times 10^{-4}$ dyne/cm ²	1.44	1.06	1.04	0.98	1.35
Retarded time λ_A sec.	42.3	55.0	57.7	52.2	36.5
Coefficient of viscosity $\eta_{A3} \times 10^{-6}$ poise	3.56	6.65	3.78	1.94	0.59
Relaxation time τ_{B1} sec.	23.8	28.2	25.0	20.2	18.0
τ_{B2} sec.	22.1	26.3	23.2	19.8	16.5

示す。

AlgNa 添加生地では定常粘性率, 遅延時間および緩和時間が, CMCNa 添加生地および TamPS 添加生地では遅延時間が対照より大きいことが認められた。また LBPS 添加生地では瞬間弾性率, 定常粘性率, 遅延時間および緩和時間が, TamPS 添加生地では定常粘性率および緩和時間が対照より小さいことが認められた。

以上本節までの三種の実験を総合し, ミキシング中でも生地調整後1時間程度でも生地の保水性はガム類の存在によって向上するが, その度合は AlgNa, CMCNa のような高分子電解質が, TamPS, LBPS のような解離基の無い水溶性多糖類より大きいことが認められた。そこで AlgNa を選び, その増粘機構について若干の検討を行なった。

4. 小麦粉酸抽出部とアルギン酸の凝結

グルテン蛋白質は稀酸によって分散し得ることが知られている。小麦粉に3倍量の1/50N酢酸を加え, Waring blender で10分間室温で攪拌抽出し, 40,000gで遠心分離した上澄をグルテン分散液とした。グルテン分散液100mlに攪拌しながら0.5% AlgNa 水溶液30mlを加え, 1N苛性ソーダでpHを5.0に調節して遠心分離し, 上澄液の窒素を測定した。対照として水およびキトザン塩酸塩 (CTA·HCl) について pH 5.0 で同様な実験を行なった。結果は次のとおりである。

	上澄液 N
分散液 100 ml + 0.5% AlgNa 30 ml	500 μ g/ml
" + 0.5% CTA·HCl 30 ml	2100
" + H ₂ O 30 ml	2300

グルテンの酢酸分散液の pH を等電点 6.1 の近傍に調節するとグルテンは凝結する。これより酸性側の pH 5.0

では水および CTA·HCl 添加区でほとんど凝結が認められないのに AlgNa 添加区の場合顕著な凝結が見られるのは, この条件下ではグルテン蛋白質は正に荷電し, Alg⁻ により電荷を失って沈殿または共沈殿したものと考えられる。

5. アルギン酸とグルテンの結合

Fig. 6 に示すごとく, AlgNa 添加生地 (NaCl を含まず) から水洗によりグルテンを採取, 凍結乾燥し, 乾燥グルテンを 1/50 N 酢酸に分散,

酸性プロテアーゼで十分分解した後透析した。透析内液を微アルカリ性にして遠心分離した不溶物を除き、次に微酸性に戻して過剰のアルコールを加え、沈殿物を集めて含水アルコールで十分洗浄後、アルコール、エーテルで洗浄乾燥して多糖類区分を得た。0.3% AlgNa 添加粉生地より得た多糖類区分を PS Alg, 無添加区より得た多糖類区分を PS None とする。収率は右のとおりであった。

Fig. 6. Separation of Polysaccharide Fraction from Flour Dough.

Fig. 7. Spectrum of Reactant of Polysaccharide with Bial's Reagent.

1. PS Alg 300 μ g
2. Alginic acid 100 μ g
2. PS None 300 μ g

	対グルテン	対小麦粉
PS Alg	1.68%	0.202%
PS None	0.28	0.030

PS Alg 300 μ g/ml, PS None 300 μ g/ml, Alg 100 μ g/ml の微アルカリ性溶液を作り, Bial 試薬で分解発色せしめた吸収スペクトルを Fig. 7 に示す。

図に明らかなごとく, いずれの場合も 670 m μ 付近に吸収の極大が見られたが, Alg の存在が予想できない PS None でも PS Alg の約 1/2 の吸収が見られた。これはフルフラールの生成がアルギン酸のみならずペントースでも見られることから当然と考えられる。

次に PS None と PS Alg を 1/10N NaOH に溶解し, 1/10N HCl で滴定した。この結果 PS None はほとんどアルカリを消費しないのに対し, PS Alg はアルカリを消費し, PS Alg 中の酸性物質をすべて Alg と仮定すると含量 33.2% となった。これより逆算すると粉に添加した AlgNa の 22.4% がグルテン区分から回収されたことになる。

グルテン蛋白質の等電点は pH 6.1 程度であることが知られている。一方, 粉-水生地の pH は 5.8 前後である。したがってグルテン蛋白質はやや正に帯電していると考えられる。グルテン蛋白質の正に帯電しうるアミノ酸残基は 40~50 mM/100 g 蛋白質であることが知られている⁽¹⁰⁾。これに対し本実験の電解質添加量は約 15 mM/100 g 蛋白質である。この条件下で生地から水洗分離したグルテン区分から 22% 程度の Alg が回収されたことは, グルテン蛋白質と高分子電解質の間にかなり強固なイオンの結合が生じ, その結果として生地増粘効果ないしは保水性の向上が見られたものと考えられる。

要 旨

(1) ガム類添加生地の物理性状をファリノグラフ吸水率, エキステンソグラフ構造緩和, 二重円筒レオメーターによる粘弾性により測定し, アルギン酸, 繊維素グリコール酸のナトリウム塩のような高分子電解質は, タマリンド, ローカストビーン種子多糖類などの解離基のない水溶性多糖類より増粘効果が大きいことを認めた。

(2) アルギン酸添加生地から分離したグルテン区分にアルギン酸の存在を認めた。高分子電解質の生地増粘作用はグルテン蛋白質とのかなり強固な結合によって生ずると考えられる。

終りに臨み, 本研究の実施に御指導いただいた日清製

粉中央研究所長室橋正男氏, 本研究の発表を許可された
同社幹部の方々に厚く御礼申し上げます.

-
- (1) R. L. Whistler ed: *Industrial gums*, Academic Press 1959.
 - (2) I. Hlynka ed: *Wheat, Chemistry and Technology*, AACC, 1964, p. 312.
 - (3) D. C. Udy: *Cereal Chem.* **34**, 37 (1957).
 - (4) *Cereal Laboratory Methods*, 54-21, AACC (1963).
 - (5) *ibid.*, 54-10, AACC (1963).

- (6) I. Hlynka: *The Bakers Digest*, **29**, 27 (1955).
 - (7) 清水 徹, 長尾精一, 市場彰芳: *農化*, **35**, 1020 (1961).
 - (8) 中川鶴太郎, 神戸博太郎: *レオロジー*, みすず書房, 1959, p. 391.
 - (9) E. G. Brown and T. J. Hayes: *The Analyst*, **77**, 445 (1952).
 - (10) B. Sullivan: *Cereal Sci. Today*, **10**, 338 (1965).
-