小麦タンパク (1)

—調理, 加工上の小麦タンパクの性質—

遠藤悦雄*

はじめに

小麦が過去何世紀にもわたり、欧米の食用穀物として特別な地位を占めてきたのは、主として他の穀物蛋白に比し、小麦タンパクの特異的な性質に基づくものである。

小麦粉は水と混捏する時、小麦タンパク“グルテン”が粘弾性を作る特性をもっており、これがドウを発酵させる際発生する炭酸ガスが生地中に保持され、一定の形に膨張するのでパンが焼けるのである。またこうした特性を生かした小麦粉を利用した食品（たとえば製麺、製菓、製麩など）が非常に広範に展開されている。

一方、小麦タンパクと澱粉とを分離して第1図のような食品が作られている。特に近年小麦タンパクの新しい食品素材としての研究が盛んで、世界の不足している蛋白源を賄う、重要な資源として大豆と共に注目を浴びている。

本邦においては、主として小麦タンパクは、当初、ほとんどグルタミン酸ソーダ工業の原料として使われ、ほ

んの一部は焼麩として用いられるに過ぎなかったが、発酵グルタミン酸製造の出現により、他への利用が展開され、バイタルグルテン、H.V.P（加水分解植物タンパク）、これに続いて1967年ごろより植物性タンパク食品の開発が行なわれ現在に至っている。

こうした小麦粉、分離した小麦タンパクを種々調理・加工する際に必要な小麦タンパクの一般的性質について今回まとめてみた次第である。

小麦タンパクの一般的性質

他の穀物タンパクに比し、特異的な小麦タンパクの性質について、これまで本邦においては非常に研究が少なく、ほとんど欧米の研究資料に基づくが、小麦タンパクの調理、加工上に参考になると思われる一般的性質についてのみ要述した。

- ①小麦粒の構造上からの小麦タンパク
- ②小麦タンパクの構成成分
- ③小麦タンパクの溶解性
- ④小麦タンパクのアミノ酸組成と栄養
- ⑤小麦タンパクの物性

i) 粘弾性 ii) 酸化剤と還元剤 iii) 繊維化機構

以上の5点の組み合わせによって小麦タンパクの調理、加工が行われ、また新製品の開発の基礎となっているといっても過言でない。

1. 小麦粒の構造上からの小麦タンパク

小麦タンパクの特性を述べる前に小麦粒の構造およびタンパクの構成についてふれよう。

小麦粒は生育しうる有機体である。このことから小麦粒タンパクは必然的に複雑な化学物質であることは明らかである。故に各部位のタンパクの分布および種類が異なるため、小麦中のタンパク系も非常に複雑になる。

第2図に小麦粒の構造図を示し、第1表に Hinton¹⁾が

第1図 小麦タンパク利用工業の概要

* 新進食料工業株式会社

小麦タンパク(1)

第1表 小麦粒各部の蛋白含有量

粒の分割		各部の蛋白含有量	全蛋白に対する含有量
Pericarp testa	種皮	4.0%	4.0%
hyaline layers			
Aleurone layer	糊粉層	18.0	15.5
Endosperm	胚乳	7.1	72.5
Embryo	胚芽	30.4	3.5
Scutellum	胚盤	24.4	4.5

第2図 小麦粒の構造図

第3図 糊粉層の構造

小麦粒を解剖し、各部の窒素分布を測定したタンパク分布を表にした円形グラフで示した。

小麦粒のタンパク含有量は糊粉層、胚盤の方が胚芽よ

第5図 グルテンの網状的結合形成

- a. 破壊した胚乳膜
- b. タンパク繊維
- c. 澱粉粒
- d. 破壊していない胚乳膜
- e. 糊粉膜

りも多い。胚乳は全部の約83%を占めるため、そこに存在するタンパクは全体の約72.5%に当る。製粉の目的は胚乳の粉碎、分離にあるが実際には胚乳以外の部分からのタンパクが粉中に混入してくるので粉のタンパクの物理的性質が、影響を受けることは明らかである。

胚芽タンパクの特徴は大部分が水あるいは薄い中性塩溶液に可溶であり、可溶性区部には多くの酵素を含み、他に比ベタンパク含有量が多いが、アミノ酸組成には特徴を示さない。

第3図に糊粉層の構造を示した。糊粉層タンパクについては余り研究がないが、アミノ酸組成からして、胚乳タンパクに類似していると想像される。

第4図に胚乳部の構造を示す、胚乳タンパクについては Hess²⁾はX線照射、溶媒中の浮遊沈降分別によって二つの明確に異ったタンパクがあることが明らかにした。

一つは“Wedge Protein”といい澱粉粒の間を埋めているタンパクであり、もう一つは“Adhering Protein”といい脂肪と結

第4図 胚乳部の構造

S: 澱粉, SP: タンパク

合して澱粉微粒の表面を覆って、Osmium tetroxide で染色され、厚さ1μの薄さのタンパクである。

Wedge Protein は容易に澱粉より離れるが、Adhering Protein はグルテンを形成せず澱粉粒の表面に付着している。

こうした二つのタンパクが小麦粉中に存在し、水を加えた時第5図の如く分子間結合が強くなり、網状的結合が起りあの粘弾性のある特異的なグルテンを形成すると考えられている。

2. 小麦タンパクの構成成分

小麦タンパクの組成に関する研究は、多くの研究者によってなされて来たが、特にOsborn³⁾の顕著な研究は多年にわたり小麦タンパク分類の基礎をなした。彼の分類は溶解性の差異に基づいたものである。第2表にその分類を、第6図に他の穀物タンパクとの比較を示した。

この方法の基本は、70%エタノールおよび稀酸、またはアルカリに可溶かどうかをグリアジンとグルテニンとに分類する方法であり、この方法は現在でも利用されている(第7図)。しかしこの欠点はグリアジンを定量的に測定するにはよい方法だが、アルコールを使用するためタンパクに変性をきたすことで、かなり多量の不溶性残渣タンパクの原因となっている。

強力小麦粉には普通10~15%のタンパクを含むが、このタンパクの12~20%は可溶性タンパクで、水溶性のアルブミンと稀薄食塩溶液に可溶性グロブリンであり、Osbornによればこの両タンパクは胚芽に由来するといわれている。

Pence⁴⁾などは小麦粉中のアルブミン、グロブリンの比には統計学的な相関性があり、この比が高いと良好な製パン性を示すことを結論している。

普通小麦タンパクを分離する時、ドウを作り、多量の水で洗滌するが、こうした際上述したアルブミン、グロブリンが流出し、水に不溶性グリアジン、グルテニンが残る。これが特異性を示すグルテンである。

グリアジンは穀粒総タンパクの40~50%を占め、グルテニンは40%を占めている。すなわちグルテンは小麦タンパクの大部分を占めることになり、したがって小麦タンパクに関する研究のほとんどは、

グリアジンとグルテニンで構成されているグルテンタンパクについて行われている。

第8図グルテン、グリアジン、グルテニンのそれぞれの伸展性を示した。

Fleurent⁵⁾はグルテンの物理的性質はグルテニンに対するグリアジンの比により幾分説明がつくと考えた。す

第2表 溶解性による小麦タンパクの分類

区分	小麦蛋白質分類	溶解性
①	albumin	水溶性であり熱により凝固する
②	globulin	薄い中性塩溶液に可溶
③	gliadin	中性塩溶液に不溶、中性エタノール溶液(60~70%)に可溶
④	glutenin	中性塩溶液およびエタノールに不溶、稀薄酸および塩基に溶ける
⑤	Protease	明確に定義がなされていない、主として胚芽中に存在する

第6図 各種穀類のタンパク区分の含有量

第7図 小麦タンパクの分画抽出法

小麦タンパク(1)

第8図 グルテン、グリアジン、グルテニンの伸展性

なわちグリアジンの量が大きくなる程、グルテンの伸展性が増大するとした。しかしながら最近の研究はこれらの二区分の間の差は小さく、グルテンの物理的性質における相違を適切に説明し得ないことを明らかにしている。

1) グリアジン

Jones⁷⁾らは、 α 、 β 、 γ 、 ω の4成分に分画できることを、移動界面電気泳動を使用することによって明らかにした。

Woychik⁸⁾はポリアクリルアミドゲル電気泳動を利用し、 α 成分は $\alpha 1$ と $\alpha 2$ の2成分から、 β 成分は4成分からなることを明らかにした。さらに Platt⁹⁾は同様の方法で α -グリアジンをA、B、Cの三成分に分画した。また、 γ グリアジンが三成分より成っていることを明らかにした。以上のことをまとめると第3表のようになる。同表でもわかるように、グリアジンを還元処理しても分子量に変化がないことにより、グリアジンは分子間のS-S架橋がなく、一本の鎖である。

最近 Wrigley¹⁰⁾が電気泳動と焦点電気泳動の併用で、今まで13成分だと思われていたグリアジンを46成分にまで分類した。

Kasarda¹¹⁾らは透過型電子顕微鏡で $\alpha 1A$ グリアジンは微細な繊維状で、直径は70~80Åであり、これが会合してコラーゲンのようなロープ状になることもあるとしている。

このように、グリアジンは化学的、物理的、生物学的方面より研究されており、今後不明な点が解明されるだろう。

2) グルテニン

グルテニンは高分子であり、Nielsen¹²⁾らはグルテニンを還元処理すると、極端に粘度が減少することにより、多数ポリペプチドが分子間ジスルフィド結合(S-S)で重合した重合体であることを明らかにした。またグルテニンの還元処理により溶解性も顕著に増加することも判明した。それ以降のグルテニンの研究は、還元処理してグ

第3表 グルテンの構成タンパクとその分子量

古典的分類	現在の分類	分子量($\times 10^4$)	
		S-S結合切断前	S-S結合切断後
グリアジン	グリアジン $\alpha 1A$	3.1	3.1
	$\alpha 1B$	〃	〃
	$\alpha 1C$	〃	〃
	$\alpha 2$		
	$\beta 1\sim 4$	4.2	4.2
	$\gamma 1\sim 3$	1.6~2.6	1.6~2.6
	ω	7.0~7.3	7.0~7.8
(メゾニン)	低分子量グルテニン	12.5	3.7
グルテニン	高分子量グルテニン	100~300	4~10

出所：米山徹・田中健次『化学と生物』13,302 (1975年)。

第9図 グルテニンの電子顕微鏡写真

ルテニンをゲル電気泳動やカラムクロマトグラフィーなどで、そのサブユニットについて行っている。グルテニンのサブユニットのいくつかにはグリアジンの易動度、分子量、さらにアミノ酸組成まで類似したものである。

田中⁷⁾らの推測としてグリアジンのあるものがS-S架橋を介してグルテニンの一部を構成していると考えている。一般に前述の方法では、少なくとも15のサブユニットが得られるが、小麦の品質間にかかなりの差があり、この差をその小麦のパンなどの二次加工性と関連付ける研究もなされたが明確なことは分っていない。

Orth¹³⁾らは、マニトウコムギのグルテニンを走査型電子顕微鏡で観察したところ第9図に示すように繊維状であり、大きな繊維の直径は10 μ であり、それに直径1 μ の細い繊維が絡み付いている構造であると報告している。

さらにこのグルテニンを還元すると繊維構造がなくなり、膜状になる。彼らは還元により物理的性質が大きく変化するのは、この構造の変化に起因するのではないかと推察した。

グルテニンの分画、構成成分、および構造形態などについての研究は、多くの学者によって進められており、全貌が明らかになるのもそう遠くないことだろう。

3. 小麦タンパクの溶解性

小麦タンパクの特性は水に溶けない点にあるので、小麦タンパクの研究上、調理、加工上、グルテンの分散、溶解性に関しては非常に重要なことであり、いかにグルテンを溶液化するかが研究者にとって大きな目標だった。ここでは詳細に述べれば莫大になるので、小麦タンパクの調理、加工上、例えば小麦タンパクの分離法、バイタルグルテンの製法に関し、また植物性タンパク食品の製造に関するものだけを主に列挙した。

Mangel¹⁴⁾らによって有機酸、酢酸、乳酸、シュウ酸、クエン酸を用いて濃度 0.1, 0.5, 1.0, 2.0N と変化させその溶出率を発表しているが、第4表に示すように溶解度、分散力の良好なのは 0.1N としており、濃度が濃くなると溶解力が減少し、また有機酸の種類によつての蛋白溶解力は酸の鎖長 (chain length) が増大するにつれて減少することを報じている。

稀アルカリではほとんど溶解せず、その濃度が濃いと化学的構造が変化すると Blish¹⁵⁾らは説明している。

アルカリとしては、アンモニア、苛性ソーダなどがグルテンを溶かす。ただアンモニアにグルテンを溶かすと S-S 架橋が切れ硫化水素が発生すると不可逆反応が起る

第4表 有機酸濃度変化にグルテンの溶解率

酸の種類	総蛋白	全窒素の溶解百分率			
		0.1N	0.5N	1.0N	2.0N
酢酸	12.4%	84.1%	82.5%	83.9%	79.5%
シュウ酸	12.4	73.8	39.6	32.0	36.0
乳酸	12.4	84.9	75.5	81.0	83.1
酒石酸	12.4	84.5	76.5	76.5	75.4
クエン酸	12.4	84.9	75.4	75.1	74.9

第5表 有機酸によるグルテンの分解率比較表

酸濃度	グルテン濃度	酢酸			乳酸			ギ酸		
	g/50ml	pH	mgN/ml	グルテン分散度	pH	mgN/ml	グルテン分散度	pH	mgN/ml	グルテン分散度
0.0125N	4.5	4.3	2.3	57.9	3.3	3.6	88.4	4.2	2.1	49.0
	6.5	4.5	2.6	44.7	3.5	4.7	81.2	4.9	1.4	22.3
	8.5	—	—	—	3.8	5.7	75.5	—	—	—
0.025N	4.5	3.8	2.8	68.3	3.0	4.0	96.1	3.8	4.0	93.8
	6.5	3.9	4.7	82.4	3.2	4.6	78.8	3.9	4.2	67.2
	8.5	4.0	3.9	52.5	3.8	5.7	76.1	4.3	2.8	34.6
0.050N	4.5	3.4	4.0	100	2.8	3.6	87.4	2.8	3.5	82.2
	6.5	3.6	4.8	83.4	2.8	4.6	79.1	2.8	4.8	77.9
	8.5	3.6	6.3	85.9	2.9	5.7	76.1	2.9	5.9	73.4

第10図 pHと溶出率

ので好ましくない。

現在バイタルグルテンの製造に使われている溶媒は、アンモニアと酢酸である。

Lusena¹⁶⁾は酢酸によくグルテンが分散し、0.005~0.01N 濃度がもっとも溶解することを報告している。

Cannigham¹⁷⁾は蟻酸を使用し、0.01N 濃度で完全溶解することを、最近 Mangels の研究に基づき Harris¹⁸⁾らは酢酸、乳酸、蟻酸を用いて濃度 0, 0.125, 0.025, 0.05N の稀酸につき分散性を第5表のように報告している。

第10図は pH と溶出率の関係を示したものである。

一般に尿素、グアニジン塩、サルチル酸塩はタンパク質変性剤として知られているが、Mirsky¹⁹⁾らはこれらが良く水素結合を起しうるものであるから、これらが折りたたまれたペプチドチエン中に入り込んで、ペプチドチエン間の水素結合に代わって自らがそこに結合して、ペプチドチエンをほぐすものと想像している。

尿素では第11図のように想像されている²⁰⁾。

Cook, Rose²¹⁾らは30%尿素溶液を分散剤として、McCalla, Rose²²⁾らは8%サルチル酸ソーダで分散液を調整している。

小麦タンパク(1)

第11図 尿素によるタンパク変性機構

その後、Meredith²³⁾らはAUC溶媒(0.1M酢酸, 3M尿素, 0.01M Cetyl trimethyl ammonium bromideの水溶液)が効率よくグルテンを溶解することを発表した。以来、グルテンのゲル濾過やカラムクロマトグラフィーにこの溶剤がよく使用されるようになった^{25,26)}。

1977年にKobrehelら²⁷⁾は高濃度の脂肪酸ソーダ, 特にパルミチン酸ソーダおよびステアリン酸ソーダが、グルテン, 特にグルテニン区分を完全に溶解することを見出した。このことは、グルテンの不溶性が水素結合とともに疎水結合にも大きく起因している一つの証明にもなる。

その外、グルテンはイソプロパノール, メタノール, アセトン, ブタノールなどの有機溶剤に溶解するが稀有有機溶剤に長く接触すると変性を起こす。

またグルテンの溶解性について無視できないのは脂質の成分の存在である。脂質はかなり強い静電気力により保たれており, 特にグルテニンに主として結合している。

グルテンの溶解度はこの脂質に強く影響されるので、グルテン洗出操作以前に脂肪を抽出すると溶解度を増大し得ることがMcCalla, Sinclair²⁸⁾によって報告されている。

グルテンが溶解性が悪いといってもグリアジンは比較的溶解性が良いが、問題になるのはグルテニンである。

したがってグルテンの溶解を必要とする用途には予備処理としてS-S架橋を還元し巨大分子を2~4万程度の分子にそろえるか、アミドグループを加水分解してフリーなカルボン酸を生成させるか、酵素処理によって分子量を小さくするといった処理を加える必要がある。

4. 小麦タンパクの変性

タンパクを調理, 加工する際, 最も大切なことであり, 変性によって物理, 化学的性質, および機能が変化する。一般にタンパクの変性の原因は下記のように分類される²⁹⁾。

①化学的要因	$\left\{ \begin{array}{l} 1) \text{ 水素イオン (pH)} \\ 2) \text{ 有機化合物} \\ 3) \text{ 無機イオン} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{有機溶剤, アセトン} \\ \text{メタノール, アミド} \\ \text{類, 尿素} \end{array} \right.$

②物理的要因	$\left\{ \begin{array}{l} 4) \text{ 熱} \\ 5) \text{ 機械的力(凍結, 超音波, 表面張力圧)} \\ 6) \text{ 放射線の照射(紫外線, 放射線)} \end{array} \right.$	
		③酵素的要因

たとえばバイタルグルテンを製造するに当って上記の要因中, 化学的要因, 酵素的要因は主に乾燥する以前の酸, アルカリ, 有機溶剤による溶解, 分散, 原料処理, 保存など前処理過程に関した変性であり, 物理的要因は乾燥過程における変性であり, バイタルグルテンの製造は全過程においてタンパク変性に関係しているといっている。

また現在種々開発されている植物性タンパク食品は, 化学的, 物理的要因の組合せにおいて, 肉状の組織食感に, また一定方向に応力を与えながらグルテンを加熱変性し繊維状にするのも, こうした変性の応用である。

グルテンタンパクの変性に関する研究は小麦粉の利用の面からして, とくに製パン上重要なため, 以前からなされている。たとえば Geddes^{30,31)} Blish³²⁾ などによりグルテニンはグリアジンよりも熱に敏感である証拠を, Sharp は同じ結論を, Cook³³⁾ は粘度, 溶解度の測定により発表している。

Pence, Mohamad³⁴⁾, Wu, George³⁵⁾ によってグルテンの熱変性に対して, 時間, 温度, 水分, pH, 塩濃度の影響について詳細な研究が行われている。

また高温加熱におけるタンパク変性についてMecham, Olcott³⁶⁾ が述べているが, 最近レトルト加熱による, 食品の殺菌が多くなって来ている時, 非常に重要な資料である。

i) 熱変性の時間と温度との関係

小麦タンパクを加熱した際の加熱温度と時間の関係は, 小麦粉の調理, 加工上, バイタルグルテン, 植物タンパク食品を製造する上に最も大切な事項である。

グルテンの変性度は, Olcott, Blish³⁷⁾ の決定した稀酢酸への溶解度によって, Pence³⁸⁾ の製パンテスト(Baking test) によるパン容積によっている。

各温度変化による加熱時間と酢酸溶出率, パン容積(loaf volume) との関係は第12図, 第13図のようで, いずれにしても小麦タンパクの変性限界温度は60°Cであり, 高温加熱になる程変性率が大きくなる。すなわち一応60°C以下で乾燥すれば変性の恐れが少ないことを示している。

またPenceらは第14図のように熱力学的な解析を行ない, グルテン熱変性は本質的には一次反応であり, 反応速度定数を求め, アレーニコースの式³⁹⁾より, グルテンの活性化エネルギーは一分子当たり, 稀酢酸溶解度法では

注：直線（実線）は最小自乗法による。
変性度は0.1N 酢酸への溶解度の減少として表わしてある。

第12図 グルテンの各温度での変性

注：直線（実線）は最小自乗法による。
グルテンの変性はパン容積の減少として表わしてある。

第13図 グルテンの各温度での変性

約44,000カロリー，製パン法では約35,000カロリーになることを示している。

ii) 熱変性に及ぼす水分含量と温度の関係

グルテンの熱変性は，その水分含量によっても影響される。このことはバイタルグルテンの製造上非常に大切なことである。

第15図に含有水分変化と変性率の関係を示したが，変性速度は水分含量が少ないと無視できるが，30~40%含量では急激に最大を示し，高い水分含量では速度は若干低下する。この事実によると乾燥過程で水分含量によっては，加熱温度を加減したり，高熱にかけて乾燥速度を

第14図 エネルギー算出図

注：曲線1, 3は稀酢酸溶解度法，曲線2は製パン法によりグルテンの変性度を測定した。

第15図 グルテンの水分含量と変性速度

注：前図に同じ

第16図 グルテンの加熱変性の pH による影響

小麦タンパク(1)

早めることが可能である。

一般にマルチン法などによりえられた湿グルテンの水分含量は65~70%であり、この結果から判断すると90°Cよりも80°Cで乾燥した方がよいと思われる。

iii) 熱変性とpHの関係

これはまた酸なり、アルカリにグルテンを分散してバイタルグルテンを製造する場合などにとくに重要である。第16図に加熱によるグルテンの変性が、pHによりどのように左右されるかを示す。

90°Cで加熱の場合、pH4では変性速度は極端に小さくグルテンの等電点を境にして酸性では非常に変性が遅く、アルカリ性側では急速になる。この原理からグルテンを酢酸分散してpH4.5~5.1としてドラムドライヤーにて、乾燥温度120°Cにて乾燥しても変性の少ないものが得られる。またアンモニアに分散して噴霧乾燥し高熱風にて瞬間乾燥し、品温を上昇させないのもこの原理に基づく。

iv) 高温加熱による熱変性

第17図 高温加熱による蛋白の変性曲線

第18図 高温加熱による消化率

最近高温加熱によるレトルト方式の食品が盛んに開発されているが、こうした際の蛋白変性による物性変化に多くの問題を生じている。

これに関する研究は少ないが、Mecham, Olcott⁸⁶⁾らは110~203°Cにおける蛋白変性、更に消化性についての興味ある研究を行っている。

第17図に変性曲線を示すが110~140°Cで急激な変性が進み水と窒素化合物の少量が失われる。

150°Cまたはそれ以上において分解が起り、悪臭を生じタンパクが黒ずみ、アンモニアが生じアミド態窒素を含むタンパクが失われ、溶解度が最少になる。200°C近辺の温度では更に分解が進み、残存物が溶解性を増し

第6表 側鎖特性によって分けた小麦蛋白の Amino Acid 組成

Amino Acid	食塩可溶	アルコール可溶	アルカリ可溶
	Albumins and Globulins	Prolamines Gliadin	Glutelins Glutenins
[mM 100gm. protein(16gm. N)]			
Ionizable			
Basic			
Lysine	28	5	12
Arginine	35	15	19
Histidine	23	15	13
Tryptophan	14	4	8
Acidic			
Glutamic acid and aspartic acid	91	27	35
Polar			
Hydroxy			
Serine	48	38	50
Threonine	33	18	26
Tyrosine	19	16	23
Amide			
Glutamine and asparagine	90	309	266
Non-polar			
Glycine	78	25	78
Alanine	51	25	34
Valine	50	43	41
Methionine	13	12	12
Isoleucine	37	37	28
Leucine	58	62	57
Phenylalanine	15	38	27
Sulfhydryl-disulfide			
Halfcystine + cysteine	45	12	12
Secondary			
Proline	70	148	114
Actual analysis in hydrolysate			
Glutamic acid	144	317	278
Aspartic acid	47	20	23
Ammonia	70	301	204

てくる。

パンクレアチン (Pancreatin) による消化性は第18図に示すが、高温変性したものはほとんど消化されなくなる。

5. 小麦タンパクのアミノ酸組成と栄養

小麦タンパクのアミノ酸組成、およびペプチド鎖中のアミノ酸の順序は、小麦タンパクの栄養価、または分解アミノ酸の味、香りに、またタンパクの性質を決定する上に重要な因子である。

これまでアミノ酸組成は、化学的、微生物学的あるいはクロマトグラフ的分析方法により多くの研究者により決定されてきた。

第6表は特に Woll⁴⁰⁾ によって要約されたアミノ酸組成であり、Woychik⁴¹⁾、Wu, Dimler⁴²⁾ によって再度研究された。これらの結果は良く一致をみている。

Miller⁴³⁾ らはいろいろな種類の小麦粉のアミノ酸をバイオアッセイにより測定したが、その組成は種類によって差が認められなかった。しかし異った環境条件下で生育する小麦間にはそのシスチン含量に著しい差を認めている。現在のところグルテンのアミノ酸組成は、グルテンの物性的特性に関係づける手掛りは何も得られていない。

グルテンのアミノ酸組成の主な特徴は①グルタミンの高含量、②比較的に高いプロリン含量、③リジンを含め塩基性アミノ酸の比較的低い含量、④高いアמיד態窒素にあるといえる。

グルタミン酸はグルテンタンパク中でアמידの形でグルタミンとして存在している。グルタミンやプロリンは種子の発芽に対し、窒素の給源として重要である。

グルタミン含量が多いということは、グルテンの性質にも大きく寄与している。アスパラギンも含め、アミド基が分子間水素結合に関与し、グルテンを不溶化している一要因である。

いっぽう、グルテンタンパクはまたリジンに乏しく、このことは栄養的見地からみて小麦タンパクの最大の欠陥となっている。アルギニン、リジン、ヒスチジンの三者はタンパクに正荷電を与えるが、グルテンタンパクはこれらの含量が低いので、遊離のカルボキシルの少ないことと相まって荷電基に乏しいタンパクである。

6. 小麦タンパクの物性

1) 粘弾性

小麦タンパクは他の穀物タンパクと物的に非常に異なるのは粘弾性を有し、ドウを形成する点にある。この性質からパンを焼くことができ、製麺、製菓、製麩等の特徴ある工業が生れているのであり、バイタルグルテン、植物性タンパク食品もこの性質を生かしたものである。こうした物性についての究明は、長い間多くの学者によって研究されてきたが、まだ完全に解明には到達していない。しかし小麦タンパクの構造、それに働く組織上の力によって粘弾性が生ずると関係づけられてきている。第7表はグルテンタンパクの組織上の力を図解したもの

第7表 小麦蛋白の分子間の力一覧表

型	機 構	エネルギー kcal/mole	反 応 基	例
Covalent bond	Electron Sharing	30—100	C-C, C-N, C-O, C-H C-N-C S-S	Intra residue bonds Peptide Disulfide
Ionic bond	Coulomb attraction between charged groups of opposite sign	10—20	NH ₃ ⁺ >NH ⁺ -COO ⁻	((α-Amino group (Lysine Arginine Histidine (Aspartic glutamic (α-Carboxyl group
Hydrogen bond	Hydrogen shared between two electro-negative atoms	2—10	N-H...O=C OH... NH..., NH ₂ ... NH ₃ ⁺ ..., COO ⁻	Amide-carbonyl group (Serine, threonine (tyrosine (Polor side chains of Residues
Van der waals attractive force	Mutual induction of dipole moments in electrically apolar groups	1~3	Apolar groups	Apolar side chains

小麦タンパク(1)

第19図 ペプチド鎖内、鎖間結合一覧表

である⁴⁴⁾。また Wehrli⁴⁵⁾ らは小麦タンパクの物性に影響する分子構造を第19図のように示している。

グルテンタンパクの構造、粘弾性はジサルファイドボンド (S-S 結合) に非常に関係していることが多くの学者によって研究され、ドウのレオロジカルな性質は現在の理論にしたがえばジサルファイドスルフヒドリル交換 (SH-SS 交換) によるとされている。

すなわち S-S 結合が切れるとグリアジン、グルテニンの分子量が低下し粘度が低下する。

2) 酸化剤と還元剤の効果

また小麦タンパクは少量の酸化剤、還元剤によってドウの粘弾性が著しく変化する性質をもっている。

この性質は小麦タンパクの物性を変えたり、小麦粉のドウに作用して製パン性を改良することに利用されている。こうした酸化剤や還元剤の小麦タンパクへの作用についての総説として発表されているものが最近特に多

い^{46~52)}。酸化剤として、塩素、三塩化窒素、過硫化アンモニウム、亜塩素酸ナトリウム等があり、特にパン生地改良剤として KIO_3 、 $KBrO_3$ が実用化されており、酸化剤により SH 基を減少させ物性を変えるのである。

一方還元剤としては酸性亜硫酸ソーダ、システイン、グルタチオンの少量が作用するとグルテンタンパクの伸展性、流動性、粘着性を増大する。これは小麦タンパクの S-S 結合の修飾に関与していると考えられる。

こうした酸化剤、還元剤によってドウの粘弾性が著しく変化する機構について Bechwith⁵³⁾ らは第20図のように説明している。

グルテニンもグリアジンと同じように分子内 S-S 結合をもつが、完全に還元されると同じような物理性を示すポリペプチドとなる。これを 5% 以下の稀薄濃度で再酸化すると分子内 S-S 結合ができて、グリアジンに似た生成物が生じ、5% 以上の高濃度の状態で再酸化すると難溶性の分子間架橋タンパクの高分子物質ができるといわれている。

実際に最近連続混合法と称して高速で連続して小麦粉と水、および副材料を混合し、ドウを作るシステムがアメリカで発展しているが、この混合法ではある限界以上の速度で混合することが良質のパンを得る要件とされている。システインを少量添加することにより、この限界以下の速度でも十分なドウのデューベロップが期待できることが報告されている⁵⁴⁾⁵⁵⁾。

近年こうした小麦タンパクの活性基や交差結合を修飾することによって新しい食品素材を作り、広く食品に利用することも重要であろう。

3) 小麦タンパクの繊維化機構

小麦粉中に分散している小麦タンパク (グルテン) は、

加水することによって、自然に粘弾性のある小麦澱粉を含み込んだ三次元的な網状構造を形成し、これにイーストを加え発酵させ炭酸ガスを保持し、焼成によってこの網状構造が固定化され、あのスポンジ状のパンが焼けるのも、小麦タンパクの繊維性の所以である。

またこうした三次元的網状構造の形成したドウをローラーで引き伸ばして麺帯を作る際、一方的にこうした繊維組織が並び、これを截断して茹で組織を固定して麺が作られるが、こうした繊維構造を如何に活用するかによってその食感が異なってくる。

出所: BECKWITH, A. C., WALL, J. S. & DIMLER, R. J., Federation Proc., 22, 348 (1963)

第20図 グリアジン、グルテニンの還元と再酸化に伴う構造変化

また伝統食品としての焼麩、生麩にしても、生グルテンと小麦粉との配合にて、グルテンのネットワークを作り、これを引き伸ばして、固定化させグルテンの膨化性を合せて利用したのが焼麩であり、両面から挟み込んで圧延し、茹でて固定化したのが生麩である。

こうした意味において小麦粉に加水し、グルテンのネットワークを形成させ、これより澱粉を洗い出し、強力な粘弾性のある三次元網状構造を保持したグルテンから繊維状小麦タンパク食品を作ることも充分可能な訳である。

大豆タンパクについて、純粋タンパクを調整し、アルカリに溶解、0.05~0.1mm 前後の多孔盤より酸の凝固槽中にひき出すと繊維ができるが、小麦タンパクに関してはこうした方法でなく、グルテンに何らかの形で一方向に引張応力を与え、凝固すると一方向に繊維性を持った、動物組織に近い組織が得られることが分り、これまでによりよい繊維を作るため、グルテンを化学的に軟化したり、添加物を加えて可塑性を与える等種々研究されている。こうした繊維機構については前述したグルテンの繊維性(第9図)と、第21図の如きグルテンの構造

第21図 小麦蛋白のセイン形成機構

第22図 繊維状小麦タンパク

図から説明がつくように思われる。

一例として^{57,58)}湿グルテンの三次元網状構造の網目の主役をなす分子間S-S結合を還元切断し、グルテンの巨大分子を低分子化し、グルテンに流動性、溶解性を付与する。このものを水溶液中でせん断応力を与えながら加熱すると、組織の方向性が得られる。これを目的に応じ細断成型し、食品素材に利用することが行われている。

第22図にこうして作られた繊維状小麦タンパクを示す。

今後こうしたグルテンの繊維形成性を利用し、動物組織に近づけた、動物蛋白質の代替品として広く利用できる製品が開発されることを期待する次第である。

最後に繊維状小麦タンパクの機構と製造法についての総論は⁵⁹⁾に発表の予定になっている。

文献

- 1) Hinton, J. J. C. : Proc. Roy. Soc., **135**, 418(1947)
- 2) Hess, K. : Kolloid., **136**, 84 (1954)
Hess, K. : Kelloid., **141**, 61 (1955)
- 3) Osborn, T. B. : The Protein of the Wheat Kernel (1907)
- 4) Pence, J. W. and Mecham, D. K. : Cereal Chem., **31**, 303 (1954)
- 5) Fleurent, E. : Campt rend., **123**, 755 (1896)
- 6) 米沢大造 : 食の科学 “コムギ蛋白食品”, **41**, 35 (1978)
田中健次 : “ ” “ ” **41**, 42 (1978)
斉尾恭子 : “ ” “ ” **41**, 73 (1978)
- 7) Jones, R. W., Babcock, G. E., Tayler, N. W. and Senti, F. R. : Biochem. Biophys., **94**, 483 (1961)
- 8) Woychik, J. H., Boundy, J. A. and Dimler, R. J. : Arch. Biochem. Biophys., **94**, 477 (1961)
- 9) Platt, S. G. and Kasadra, D. D. : Biochim. Biophys. Acta., **243**, 407 (1971)
- 10) Wrigley, C. W. : Biochem, Genetics., **4**, 509 (1970)
- 11) Kasadra, D. D., Mimmo, C. C. and Bernardin, J. E. : Celiac disease, Proc. 2nd Int. Symp., 25 (1974)
- 12) Nielsen, H. C., Babcock, G. E. and Senti, F. R. : Arch, Biochem. Biophys., **96**, 252 (1962)
- 13) Orth, R. A., Dronzek, B. L. and Bushuk, W : Cereal Chem., **5**, 689 (1973)
- 14) Mangel, C. E. and Mortin, J. J. : Cereal Chem., **12**, 149 (1935)

小麦タンパク(1)

- 15) Blish, M. J. : J. Biol. Chem., **85**, 195 (1929)
- 16) Lusena, C. V. : Cereal Chem., **27**, 167 (1950)
- 17) Cannigham, D. K. : Cereal Chem., **32**, 91 (1955)
- 18) Harris, R. H. : Cereal Chem., **29**, 212 (1952)
- 19) Mirsky, A. E. and Pauling, L. : Proc. Notl. Head Soc., **22**, 439 (1936)
- 20) Haurowitz, F. : "Chemistry and Biology of Protein", 125 (1950)
- 21) Cook, W. H. and Rose, R. C. : Canad. J. Research., **12**, 248 (1935)
- 22) McCalla, A. G. and Rose, R. C. : Canad. J. Research., **15**, 187 (1938)
- 23) Meredith, O. B. and Wren, J. J. : Cereal Chem., **43**, 169 (1966)
- 24) Shapiro, A. L., Vinuela, E. and Maizel, J. V. : Biochem. Biophys. Research. Communication., **28**, 817 (1967)
- 25) Bietz, J. A. and Wall, J. S. : Cereal Chem., **49**, 416 (1972)
- 26) Tanaka, K. and Bushuk, W. : Cereal Chem., **50**, 597 (1973)
- 27) Kobrehel, K. and Bushuk, W. : Cereal Chem., **54**, 833 (1977)
- 28) McCalla, A. G. and Sinclair, A. T. : Can. J. Research., **15**, 187 (1938)
- 29) 志村・古賀・芦田 : 蛋白質生化学, 170 (1960)
- 30) Geddes, W. F. : Can. J. Research., **1**, 528 (1929)
- 31) Geddes, W. F. : Can. J. Research., **2**, 65 (1930)
- 32) Blish, M. J. : Adnaunce in Protein Chem. II., 337 (1945)
- 33) Cook, W. H. and Rose, R. C. : Can. J. Research., **5**, 389 (1931)
- 34) Pence, J. W. and Mohamad, A. : Cereal Chem., **30**, 115 (1953)
- 35) Wu, Y. V. and George : J. Food Science., **39**, 218 (1974)
- 36) Mecham, D. K. and Olcott, H. S. : I. E. C., **39**, 1023 (1947)
- 37) Olcott, H. S. : Cereal Chem., **20**, 87 (1943)
- 38) Pence, J. W. : Cereal Chem., **28**, 94 (1951)
- 39) Neurath, H., Greenstein, J. P. and Erichson : Chem. Rev., **34**, 157 (1944)
- 40) Wall, J. S. : Symposium of Food, Westport Conn (1964)
- 41) Woychik, J. H. and Dimler, R. J. : J. Agr. Food Chem., **9**, 307 (1961)
- 42) Wu, Y. V. and Dimler, R. J. : J. Arch. Biochem. Biophys., **102**, 230 (1963)
- 43) Miller, B. S., and Miller, G. D. : Cereal Chem., **27**, 96 (1950)
- 44) Sullivan, B. : Cereal Science Today., **10**, 338 (1965)
- 45) Wehrili, H. P. and Pomeranz, Y. : Baker's Dig., **43**, 22 (1965)
- 46) 松本博 : 大阪女子大紀要, 生活理学, 41 (1967)
- 47) 清水徹 : 化学と生物, **7**, 96 (1969)
- 48) 松本博・栄養と食糧, **27**, 303 (1974)
- 49) 国則登代 : "食品の物性" 食品資材研究会, 161 (1975)
- 50) 米山徹 : 日本食品工業学会第22回大会特別講演ならびにシンポジウム講演集, 30 (1976)
- 51) 安永隆 : "食糧—その科学と技術", **7**, 29 (1964)
- 52) 松本博 : 日本食品工業学会第23回大会特別講演ならびにシンポジウム講演集, 30 (1976)
- 53) Beckwith, A. C. and Dimler, R. J. : Fed Proc., **22**, 348 (1963)
- 54) Kilbon, R. H. and Tipplis, K. H. : Cereal Chem., **50**, 71 (1973)
- 55) Finny, K. F. and Tsen, C. C. : Cereal Chem., **48**, 540 (1971)
- 56) Blakma, H. A. : "Pheology and Texture of Food Stuffs" Soc, Chem. Ind London., 153 (1968)
- 57) 室井千秋 : 日本特許 No. 537394
- 58) 米山徹, 田中健次 : 化学と生物, **297**, 5 (1976)
- 59) 遠藤悦雄 : New Food Industry., **1** (1985) 記載予定
- 60) 遠藤悦雄 : 小麦蛋白質—その化学と加工技術—食品研究社 (1980)