

論文内容要旨

緒言

ケーキ類の品質は、その物性的な面からみると、(1)膨脹容積、(2)対称性、(3)ソフトネス、(4)テクスチャ（弾力性、口腔内の粘性食感）、(4)色調、(6)咀嚼時の口腔内溶解速度（口どけ）、(7)混合物（例えばフルーツなど）の保持性などによって決定される。これらの諸要素は、複雑に総合され評価が行われるため、パンのような評価基準の単純なものとは異質なものである。これらの諸要素は、複雑に総合され評価が行われるため、パンのような評価基準の単純なものとは異質なものである。これらとして取り扱われ、その研究が食品化学の研究分野から取り残されてきた。

本研究では、ケーキ用軟質小麦粉のクロリネーションが、単に小麦粉の色を白くするだけにとどまらず、上記のような諸種のケーキの品質の向上に貢献するという事実に着目し、クロリネーションのケーキ品質改良機構を追求することによって、小麦粉の諸成分がこれを原料として製造したケーキの品質をつくりあげるために、それぞれいかなる役割りを果たしているかを明らかにする目的で研究を行った。

第1章 クロリネーションによる小麦粉の変化

クロリネーションによる小麦粉の変化としては、小麦粉のpH値の下降（Table I）が知られておりクロリネーション程度が目安になっている。

TABLE I
pH of the Water Suspension of
Flour Treated with Chlorine

Chlorination Rate ^a (g/kg)	Flour pH
0.00	5.70
0.40	5.40
1.20	5.00
2.26	4.62
3.26	3.32
4.26	2.96
7.26	2.15

^aGrams of chlorine gas per kilogram of flour.

また室温における小麦粉の吸水性の増加 (Fig. 1a, b)、加熱糊化開始温度の低下 (Fig. 2)、糊化最高粘度の上昇 (Fig. 3) が観察された。

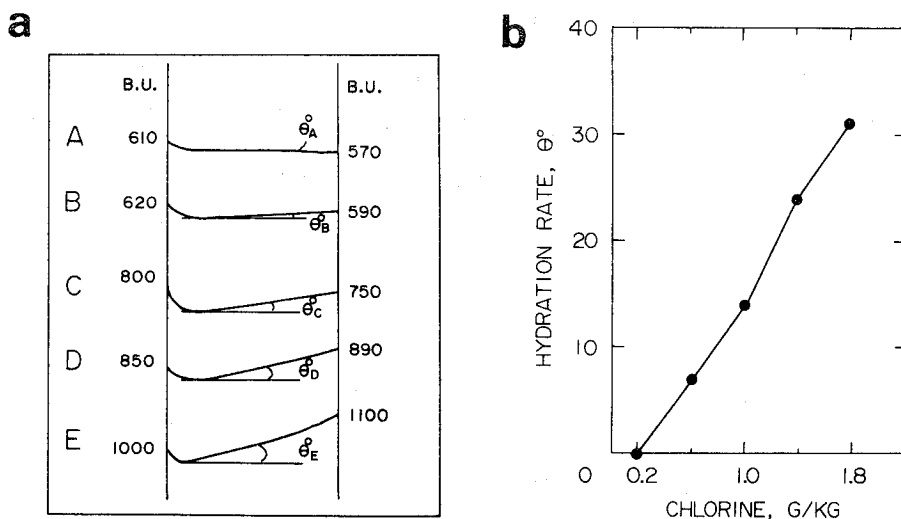


Fig. 1a. Brabender amylograms of flour-water slurry at constant temperature (25°C) for 10min. Cl₂-rate: A) 0.2g/kg; B) 0.6g/kg; C) 1.0g/kg; D) 1.4g/kg; and E) 1.8g/kg. Fig. 1b. Effect of chlorination on hydration rate (θ°) of water to flour at 25°C.

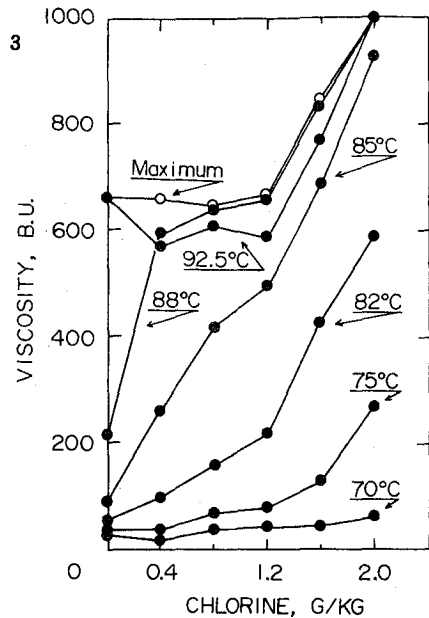
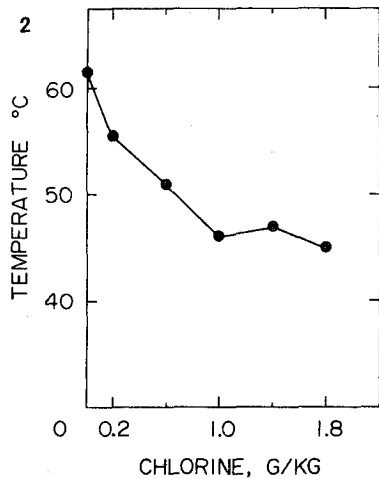


Fig. 2. Effect of chlorination on temperature at the starting point of flour viscosity increase. Fig. 3. Effect of chlorination on viscosity of flour at temperatures ranging from 70° to 95°C.

しかし小麦粉懸濁液中のデンプンを偏光顕微鏡下で観察しても、偏光十字消失温度は、いずれのクロリネーションレベル (0.0~2.0Cl₂ g/kg 小麦粉) でも56~59°Cであり、顕著なデンプンの分解が起っていないことが推察された。またクロリネーションは、小麦粉にオイル吸着性を与えることがわかった (Fig. 4)。このように、小麦粉はクロリネーションによって親水性、親油性の相反する性質を獲得することが判明した (Fig. 4)。

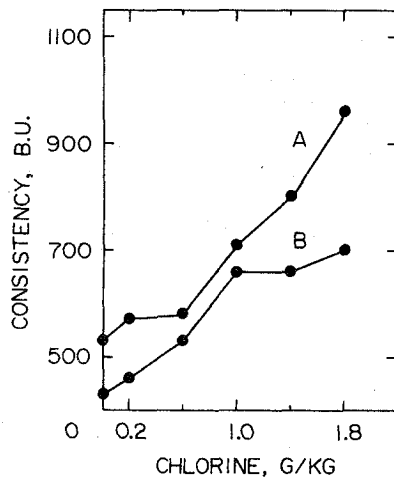


Fig. 4. Effect of chlorination on viscosity of flour-water slurry (A) and flour-oil slurry (B) at constant temperature (25°C).

第2章 クロリネーションした小麦粉によるパンケーキベーキング試験

クロリネーションした小麦粉を使ったパンケーキベーキング試験の結果 (Fig. 5)、パンケーキ容積はあるクロリネーションレベルまでは次第に増加し、それ以上の処理では下降することがわかった。それに対してパンケーキの組織弾力性は、処理レベルを上げるに伴って良好になることから、パンケーキ容積改良効果と組織弾力性改良効果とは、小麦粉構成成分の別々のものに与えるクロリネーションの効果であることが推察された。

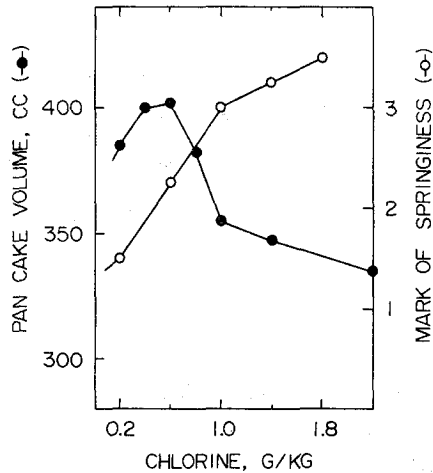


Fig. 5. Effect of chlorination on pan-cake volume and springiness.

第3章 小麦粉の分画と再構成粉によるパンケーキ製造の基礎実験

小麦粉という複合体 (あるいは混合体) を調べただけでは、クロリネーションの効果が小麦粉のいかなる成分と関係してパンケーキ改良効果として現われるのかは不明である。そこで小麦粉を水溶性区分、グルテン区分、テーリング区分、プライムスターチ区分に分画して、これを小麦粉中の元の比率 (Table. II) で再構成を行い、パンケーキベーキングを行った時オリジナルの小麦粉によるパンケーキにまで回復するならば、このテクニックで改良効果が小麦粉のどの区分のクロリネーションに基づくものであるか証明できる。

TABLE II
Analytical Value of (K) Alps Wheat Flour and Its Fractions

Material	Yield %	Protein %	Lipid %	Ash %	Moisture %	pH
Original flour	100.0	7.20	0.95	0.39	12.8	5.30
Fraction						
Water-solubles	5.31	6.38	14.0	4.47
Gluten	5.38	73.4	4.80	2.80	14.0	5.55
Tailings	15.0	2.16	0.28	0.228	14.0	4.54
Prime starch	73.0	0.22	0.10	0.127	14.0	4.52

この目的で検討したところ、再構成粉によるパンケーキベーキングは、(i)バターのpH(Table III)、(ii)グルテンのディベロップメント (Table IV)、(iii)粉体に対する加水量の比率 (Table V) の3点をある条件下に置くと、オリジナルの小麦粉によるパンケーキに復元することが判明した。

TABLE III
Pan-Cake Volume for Various pH Values of Reconstituted Batters

pH Value	Pan-Cake vol cc
Original flour	457.0
3.85	370.0
3.95	365.0
4.05	360.0
5.20	443.8
5.30	446.3
10.0	445.0

TABLE IV
Pan-Cake Volume Response to Increased Mixing Time

Mixing Time min	Pan-Cake vol cc
0	360.0
8	358.8
16	440.0
24	446.3

TABLE V
Pan-Cake Volume Response to Increased Liquid Level

Liquid Level %	Pan-Cake vol cc
66.0	425.0
70.9	432.5
75.3	435.0
79.7	455.0
84.1	445.0
88.5	440.0

また、小麦粉中に含まれる約1%の脂質区分のベーキングにおける重要性も認められた。すなわち、エーテル脱脂小麦粉と、抽出脂質区分を再構成した時のベーキング試験を行うと、脱脂によって減少したケーキ容積は、オリジナルの小麦粉でベーキングしたパンケーキに復元することが判明した。脂質区分のうちでも糖脂質、磷脂質から成る極性脂質がパンケーキの膨脹に重要な役割りを演じていることが明らかになった (Table VI、Fig. 6a、b)。またシヨ糖脂肪酸エステル及びそのアセチル化物を使ったモデル実験から、糖部分のOH基の重要性も認められた (Table VII)。

TABLE VI
Effects of Various Levels of Ethyl Ether Extracted, WSB
Extracted, Polar, and Nonpolar Lipids on Pan-Cake Volume

Flour Treatment	Cake Volume cc
Original	472.0
Extracted with WSB	335.0
+1.36g WSB-extracted lipid	320.0
Extracted with ethyl ether	380.0
+0.1g ether-extracted lipid	390.0
0.2	467.5
0.3	470.0
0.4	470.0
0.05g WSB-extracted lipid	372.5
0.1	397.5
0.2	486.3
0.4	483.8
0.05g polar lipid	370.0
0.1	370.0
0.2	470.0
0.4	470.0
0.1g nonpolar lipid	370.0
0.2	370.0
0.4	378.0
0.6	375.0

TABLE VII
Effects of Sucrose Fatty Acid Ester, Sucrose Fatty Acid Ester Acetate, and Lard Shortening on Pan-Cake Volume

Flour Treatment	Cake Volume cc
Original	472.0
Extracted with ethyl ether	380.0
+2g sucrose fatty acid ester	485.0
+2g sucrose fatty acid ester acetate	382.5
+2g lard shortening	370.0

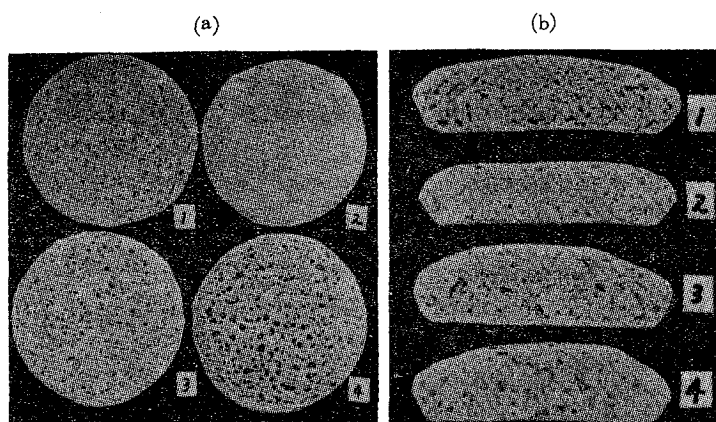


Fig. 6a, b. Pan-cake baked with 1) original flour, 2) ethyl ether extracted flour, 3) ethyl ether extracted flour plus 0.2g ethyl ether extracted lipid, and 4) ethyl ether extracted flour plus 0.2g WSB extracted lipid.

第4章 パンケーキのクロリネーションによる改良効果について

プライムスターチ区分のみクロリネーションした小麦粉から分離し、他は未処理から分離し、再構成粉を作りパンケーキベーキング試験を行った結果、容積には変化が認められず、組織弾力性及び口腔内の粘性食感が改良されることがわかった。このとき再構成粉にショ糖脂肪酸エステルを添加すると改良効果が消失することも認められた (Table VIII)。一方グルテン区分のみクロリネーションした再構成粉の場合は、パンケーキ容積の変化にのみ関与することがわかった (Table IX)。

また未クロリネーションでエーテル脱脂した小麦粉とクロリネーション小麦粉から分離した脂質区分の再構成粉によるパンケーキベーキング試験では、パンケーキ容積の変化のみ観察された (Table X)。

TABLE VIII
Baking Results of Reconstituted, Unchlorinated Wheat Flour
Replacing the Prime Starch Fraction only from Chlorinated Flour

Cl ₂ -Rate g/kg	Volume cc	Gumminess ^a	Springiness ^a	Crust	Symmetry
0.0	331	4.0(...)	0.0(...)	2.0	2.0
0.4	345	3.5(3.5)	1.0(1.5)	2.0	3.0
0.8	360	2.0(4.0)	2.5(1.0)	2.0	3.0
1.2	355	0.5(4.0)	3.5(1.5)	2.0	3.0
1.6	355	0.5(4.0)	3.5(1.5)	1.5	2.5
2.0	328	0.0(3.0)	4.0(3.0)	1.5	0.5

^aA number in parentheses indicates the value when sucrose fatty acid ester is added.

TABLE IX
Baking Results of Reconstituted, Unchlorinated Wheat Flour
Replacing the Gluten Fraction only from Chlorinated Flour

Cl ₂ -Rate g/kg	Volume cc	Gumminess	Springiness	Crust	Symmetry
0.0	460	3.5	1.0	2.0	2.7
0.4	450	3.5	1.0	2.3	2.7
0.8	400	2.5	1.5	1.5	3.0
1.2	345	3.0	2.5	1.7	2.7
1.6	310	3.5	1.0	1.5	2.0
2.0	340	4.0	1.5	1.5	2.0

TABLE X
Baking Results of Reconstituted, Unchlorinated Wheat Flour
Replacing the Lipid Fraction only from Chlorinated Flour

Cl ₂ -Rate g/kg	Volume cc	Gumminess	Springiness	Crust	Symmetry
0.0	333	4.0	0.0	2.0	1.0
0.4	340	4.0	0.3	2.0	2.5
0.8	365	3.0	1.0	2.5	2.6
1.2	364	4.0	0.3	2.0	2.7
1.6	372	3.7	0.3	1.2	1.5
2.0	384	4.0	0.7	1.0	1.0

第5章 プライムスターチ区分のクロリネーションによる化学的变化

クロリネーションによるパンケーキ改良効果のうち組織弾力性、口腔内の粘性食感の改良効果は、プラムスターチ区分の変化であることが判明した。その化学的变化を種々の項目にわたって検討したが、デンプン高分子のクロリネーションによる変化は認められな

った。プライムスターチ懸濁液を顕微鏡下で観察すると、処理したものは凝集性を示し、加熱糊化してもその性質は保持された。デンプン粒表面が疎水的に変化していた。シヨ糖脂肪酸エステル添加で凝集性が消えることから、この疎水化がケーキ組織の改良効果と関連のあることが推察された。

第6章 プライムスターチのオイル吸着性

このプライムスターチ区分は、オイル(なたね、コーン等いずれでもよい)と水中で懸濁後遠心分離すると、オイルと吸着して沈澱することがわかった(Fig. 7a)。プライムスターチの疎水力(親油力)はクロリネーション程度を上昇させると増加した(Fig. 8)。

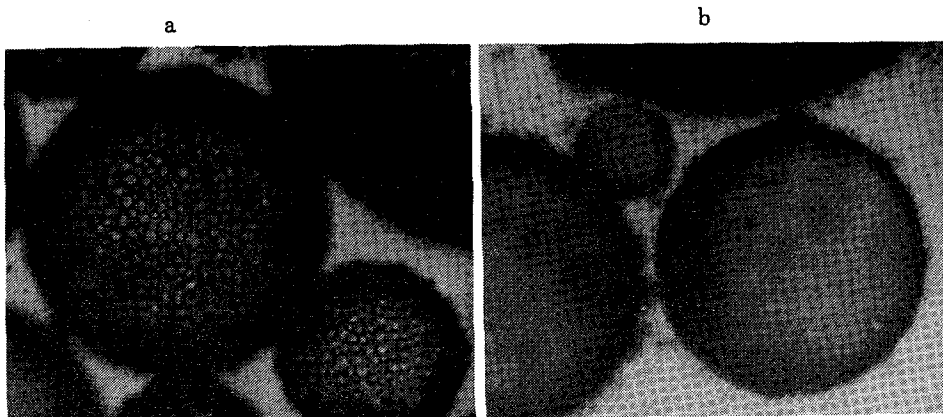


Fig. 7a. b Photomicrographs of chlorinated prime starch granules (a) or swelling chlorinated prime starch granules (b) adhering to an oil droplet.

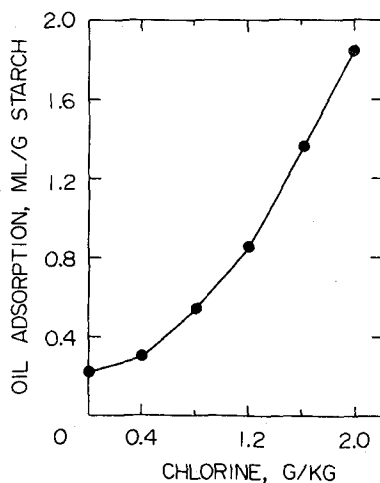


Fig. 8. Effect of chlorination on oil absorption of wheat starch.

糊化しても親油力は残った(Fig. 7b)。プライムスターチは、水飽和n-ブタノール、クロロホルム-メタノール等で脱脂しても、なお強いオイル吸着性を示し、85%熱メタノール、Sodium dodecyl sulfate (SDS) 処理でも消えなかった。しかし弱酸(7% HCl)、アミラーゼ、プロテアーゼ処理等で消失した。デンプン粒表面にはタンパク質膜があって、弱酸やアミラーゼで粒表面が分解溶出する時に、外れるものと思われた(Table XI)。

未処理小麦粉から分離したプライムスターチを直接クロリネーションしても、強い親油性を示した(Table. XII)。

TABLE XI
Oil-binding Capacity of Chlorinated Prime Starch Following
Treatment with Various Enzymes and Certain Solvents

Treatment	Oil-binding Capacity	
	(%)	(ml/g) ^a
None	100	1.4
Pepsin		
50mg	0	0.0
5mg	7	0.1
0.5mg	20	0.3
Heat-denatured pepsin, ^b 50mg	79	1.1
Trypsin, 50mg	0	0.0
α -Chymotrypsin, 50mg	29	0.4
α -Amylase, 5mg	20	0.3
β -Amylase, 8.25mg	20	0.3
Chloroform-methanol	150	2.1
Water-saturated 1-butanol	100	1.4
Sodium dodecyl sulfate	130	1.8
7% HCl at room temperature	0	0.0

^aMilliliters of oil per gram of starch.

^bBoiled 5min.

第7章 他の種類のデンプン粒のクロリネーションによる親油化

コーンスターチ、米デンプン、ポテトスターチで同様の処理を行ったところ、小麦デンプン同様のオイル吸着性を示した(Table XII)。どの種類のオイル吸着性も、ほぼ粒表面にあるタンパク質によることが明らかになった(Table XIII)。

TABLE XII
Oil-binding Capacities of Starches

Starch	Starches	
	Nonchlorinated ^a	Chlorinated ^a
Wheat	0.2	1.4
Potato	0.2	1.0
Corn	0.4	9.0
Rice	0.2	1.8

^a Milliliters of oil per gram of starch.

TABLE XIII
Effects of Various Treatments on Oil-binding Capacity of
Wheat, Potato, Corn, and Rice Starches

Treatment	Relative Oil-binding Capacity of Chlorinated Starch(%) ^a							
	Wheat		Potato		Corn		Rice	
None	100	1.4	100	1.0	100	9.0	100	1.8
WSB ^b	80	1.0	80	0.9	83	7.5	100	1.8
CHCl ₃ -CH ₃ OH	86	1.2	100	1.0	75	6.8	100	1.8
1% SDS ^c	86	1.2	20	0.8	30	2.7	22	0.4
7% HCl	14	0.2	20	0.8	15	1.4	28	0.5
α -Amylase	14	0.2	20	0.8	17	1.5	17	0.3
Pepsin	0	0.0	29	0.3	83	7.5	100	1.8
Pepsin after chloroform-methanol	ND ^d	ND ^d	ND ^d	ND ^d	17	1.5	100	1.8

^a Milliliters of oil per gram of starch.

^b WSB=water-saturated 1-butanol.

^c SDS=sodium dodecyl sulfate.

^d ND=not determined.

第8章 デンプン様モデル物質のクロリネーションによる親油化

クロリネーションしたデンプン粒のモデルとして、デンプン粒とほぼ同一サイズの粉体化したガラス片に、ゼラチンを付着後乾燥しクロリネーションを行うとオイルへの吸着性を示した(Fig. 9b)。

またゼラチン、牛血清アルブミン (BSA)、卵白アルブミン (OVA) 等の水溶性タンパク質水溶液をシャーレ中で乾燥後、クロリネーションし、注水すると不溶性フィルムを形成した(Fig. 10b)。

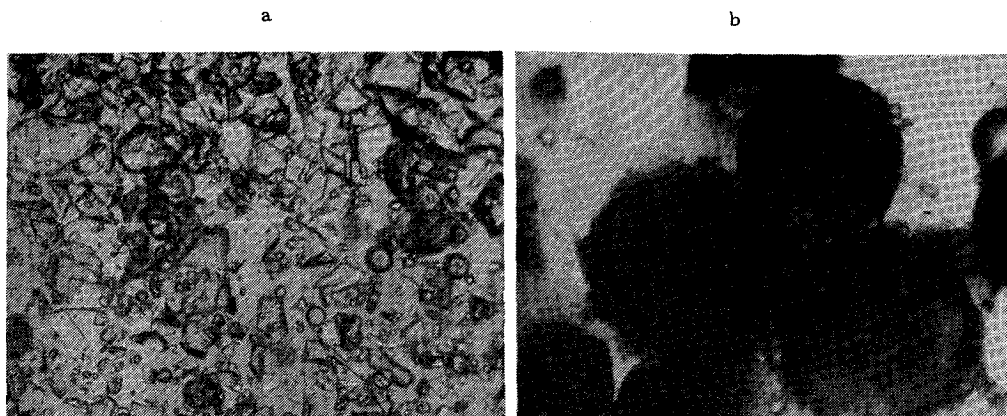


Fig. 9a, b. Photomicrographs of non-chlorinated gelatin coated glass powder (a) and chlorinated gelatin coated glass powder (b) after mixing with oil and water.

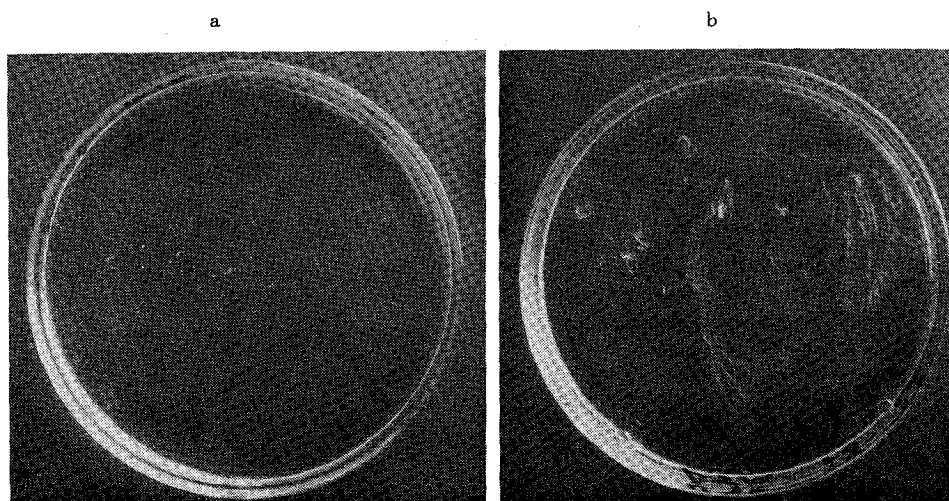


Fig. 10a, b. Photographs of non-chlorinated BSA (a) and chlorinated water insoluble BSA (b) in water

クロリネーションによる水溶性タンパク質の疎水化が証明された。その他のタンパク質でも同様のフィルム形成がみられた。

ゼラチン、BSAの紫外外部吸収を調べると、クロリネーションで290~400m μ の吸収の全体的上昇が認められ、BSAでは290m μ の吸収が300m μ へシフトしていた。Tyr 残基の変化が推測された。そこで各種アミノ酸を同一条件でクロリネーションするとTyr, Lys, Cystine

が新しい誘導体を形成し、いずれも疎水的に変化していることが認められた(Fig. 11a, b, c)。これらのアミノ酸誘導体がタンパク質の疎水化をひきおこし、デンプン粒の疎水化(親油化)を示したものと考えられた。

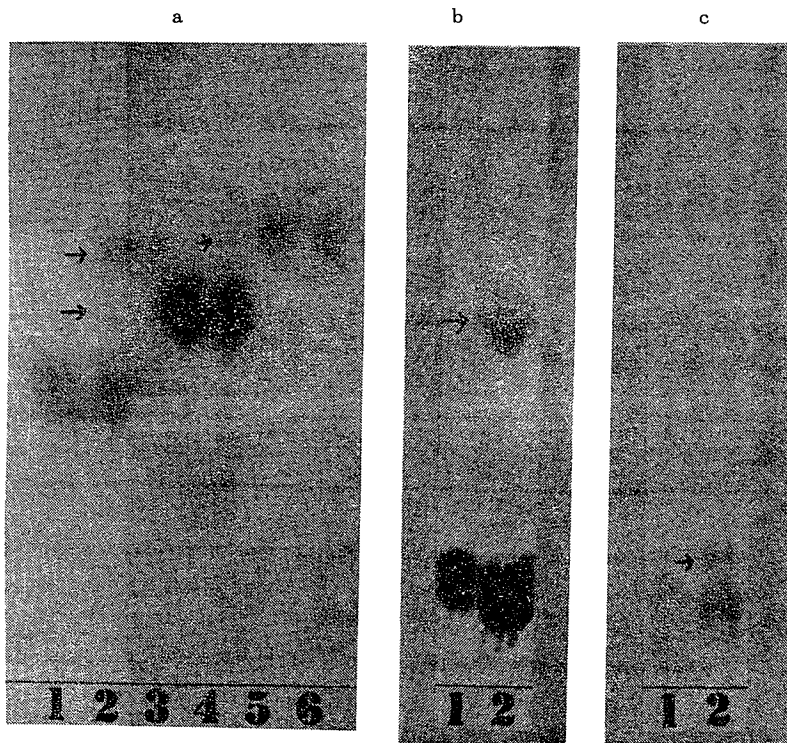


Fig. 11a, Paper chromatogram of Tyr (lane 1), chlorinated Tyr (lane 2), moniodo Tyr (MIT) (lane 3), chlorinated MIT (lane 4), diiodo Tyr (DIT)(lane 5), and chlorinated DIT (lane 6).

Fig. 11b. Paper chromatogram of Lys (lane 1) and chlorinated Lys (lane 2).

Fig. 11c. Paper chromatogram of cystine (lane 1) and chlorinated cystine (lane 2).

第9章 加熱処理小麦粉中のプライムスターチ区分の親油化

最近、熱処理小麦粉の改良効果有無が議論されている。そこで熱処理小麦粉から分離されたプライムスターチ区分、及び直接熱処理したプライムスターチの親油性を検討した。

120℃ 2時間乾熱処理すると、強いオイル吸着性を示した(Table XIV, XV、Fig. 12, 13)。

その原因は、やはりデンプン粒表面のタンパク質に基づいていた (Table XVI)。加熱処理方法がクロロネーションの代替方法として有力であることが示唆されたと同時に、この新しい性質は、新食品材料として興味深い。

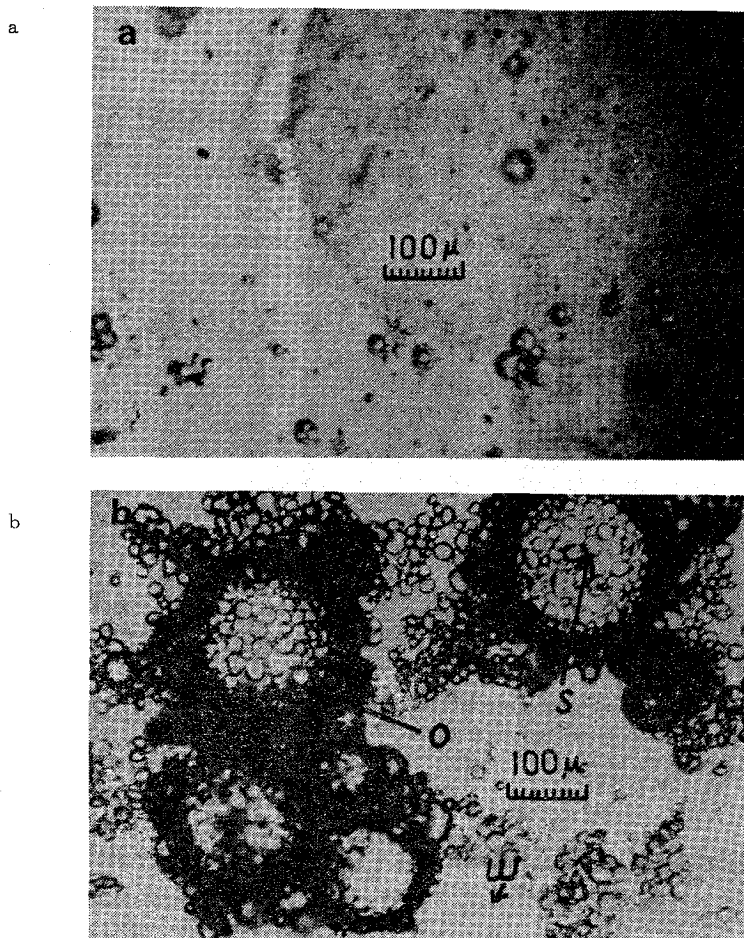


Fig.12 Oil droplets in water with adhering starch granules after mixing with prime starch fractionated from (a) unheated wheat flour and (b) from heat-treated wheat flour (120°C for 2hr). O=oil droplet, S=starch granule, and W=water.

TABLE XIV
Time Course of Heat Treatment (120°C) of Prime Starch

Heating Time (min)	Moisture Content After Heat Treatment (%)	Oil-binding Capacity (ml of oil/g of starch)
0	23.10	0.3
5	7.59	0.2
10	5.96	0.3
15	5.93	0.4
20	5.40	0.6
30	3.40	0.8
40	3.59	1.0
80	2.51	1.0
120	0.00	1.0

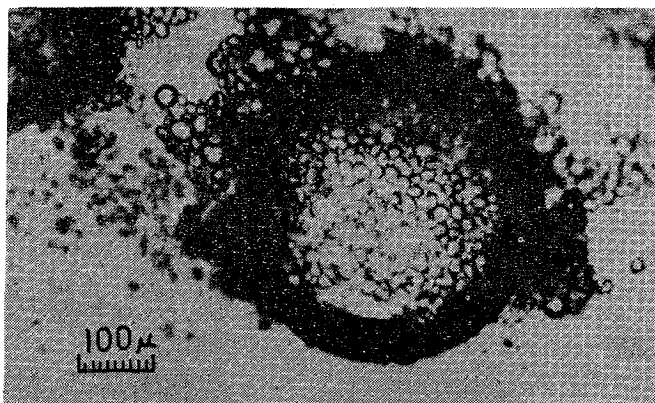


Fig. 13 Oil droplets in water with starch granules adhering after mixing with prime starch that was fractionated then heat-treated (120°C for 2hr).

TABLE XV
Oil-binding Capacity of Heat-treated Prime Starch and of Prime Starch
from Heat-treated Wheat Flour

Prime Starch	Oil-binding Capacity (ml of oil/g of starch)
From unheated flour	0.2
From wheat flour heated 2 hr at 120°C	0.8
Heated 2 hr at 120°C	
7.7% Moisture content	0.2
34.5% Moisture content	1.0
Heated 2 hr at	
80°C	0.6
100°C	1.0
120°C	1.0
140°C	1.2
150°C	1.6
160°C	1.4
174-184°C	0.3

TABLE XVI
Effects of Various Treatments on Oil-binding Capacity
of Heat-treated Prime Starch

Treatment	Retained Oil-binding Capacity of Prime Starch Heated 2 hr at 120°C	
	ml of oil/g of starch	Percent
None	1.0	100
WSB ^a	0.9	90
CHCl ₃ -CH ₃ OH (2:1)	0.8	80
1% SDS ^b	0.9	90
7% HCl	0.2	20
0.2% NaOH	0.2	20
α-Amylase, 0.5 mg	0.3	30
Pepsin		
5.0 mg	0.2	20
0.5 mg	0.4	40
0.05 mg	0.7	70
Heat-denatured Pepsin, ^c		
0.5 mg	1.0	100

^a water-saturated 1-butanol.

^b sodium dodecyl sulfate.

^c Heat denaturation was performed by boiling for 5 min.

第10章 総括

本論文では、ケーキ用軟質小麦粉のクロリネーションでみられるパンケーキ改良改果の原因を解明しながら、パンケーキ特性のメカニズムを解明した。さらに新しい素材として親油性デンプンを開発した。

- ① クロリネーションでみられるパンケーキの膨脹容積の改良、及びテクスチュア(弾力性、口腔内の粘性食感)の改良は、小麦粉グルテン区分、プライムスターチ区分のそれぞれに及ぼすクロリネーションの影響であることを解明した。
- ② パンケーキ容積膨脹の原因として小麦粉中の脂質が重要な役割りを演じていることを解明し、そのうち極性脂質が効果ある事を明らかにした。シヨ糖脂肪酸エステルを用いたモデル実験から糖部分のOH基がケーキ膨脹に必要であることも明らかにした。

小麦粉グルテン区分にはこの脂質が高含量で含まれており、クロリネーションで重合化することも認められ、グルテン区分中の脂質の変化がケーキ容積改良に効果あることを推定した。

- ③ 小麦粉プライムスターチ区分は、クロリネーションで強い疎水性(親油性)を示すこ

とが見いだされ、この性質がパンケーキテクスチャ改良効果と関係あることを示した。この性質は酵素的研究あるいはモデル実験から、デンプン粒表面に僅かに存在するタンパク質膜の化学修飾によることを示した。アミノ酸のクロリネーション実験から、Tyr, Lys, cystine, が疎水的に変化することを示した。これらのアミノ酸の修飾がタンパク質の疎水化をひきおこしていることを示した。

- ④ 小麦デンプン以外、各種デンプン（米、コーン、ポテト）をクロリネーションすると、何れも強い親油性を示した。デンプン一般について、このような親油化の性質がクロリネーションで獲得されることを明らかにした。
- ⑤ 乾熱処理小麦粉から分離したプライムスターチ、あるいは直接乾熱処理したプライムスターチが、つよい親油性を示すことを見出した。この原因もやはり、粒表面のタンパク質によることを解明した。衛生的見地から、世界中で回避の方向にある小麦粉クロリネーションの代替方法として注目されている加熱処理方法開発の糸口を示した。

審 査 結 果 の 要 旨

パンケーキ類の製造は小麦粉を主原料とし、従来、クロリネーションによって漂白のみならず、膨張容積が、テクスチャーなど物理的な品質改善に利用されてきた。米国では現在もクロリネーションが行われているが、日本の食品企業では食品衛生的な見地から、このクロリネーションを行っていない。そこで著者は、これに伴い、クロリネーションの果たしてきた品質改良機構を解明し、それに代りうる方法の開発を目的として研究を行った。

まず、クロリネーションでみられるパンケーキの膨張容積の改良、及びテクスチャーの改良は、小麦粉グルテン区分、プライムスターチ区分のそれぞれに及ぼすクロリネーションの影響であることを解明した。小麦粉プライムスターチ区分は、クロリネーションで強い疎水性（親油性）を示すことが見出され、この性質がパンケーキテクスチャー改良効果と関係あることを示した。この性質は、酵素的研究あるいはモデル実験から、デンプン粒表面に僅かに存在するタンパク膜の化学修飾によることを示した。アミノ酸のクロリネーションの実験から、Tyr, Lys, Cystine が疎水的に変化することを示した。これらのアミノ酸の修飾がタンパク質の疎水化をひきおこしていることを示した。小麦デンプン以外各種デンプン（米コーン、ポテト）をクロリネーションすると何れも強い親油性を示した。デンプン一般について、このような親油化の性質がクロリネーションで獲得されることを明らかにした。乾熱処理小麦粉から分離したプライムスターチあるいは直接乾熱処理したプライムスターチが、つよい親油性を示すことを見出した。この原因もやはり、粒表面のタンパク質によることを解明した。衛生的見地から世界中で回避の方向にある小麦粉クロリネーションの代替方法として注目されている加熱処理方法、開発の系口を示した。

これらの知見は、複雑な食品の系を食品化学的な立場から問題点を解明し、パンケーキ類の開発に貢献するところが大きく農学博士の学位を授与するに値すると判定した。