

小麦粉食品の物性改善に向けた
超小角 X 線散乱法による小麦タンパク質集合体のナノ構造解析
Nanostructural Analysis on Wheat Protein Assembly
by Ultra-Small-Angle X-ray Scattering
towards Improvement of Physical Properties of Wheat Food Products

佐藤 信浩^a, 裏出 令子^b, 東野 ゆうき^b, 岩村 紗希^b, 北尾 悠樹^b, 井上 倫太郎^a
Nobuhiro Sato^a, Reiko Urade^b, Yuki Higashino^b, Saki Iwamura^b, Yuki Kitao^b, Rintaro Inoue^a

^a京都大学原子炉実験所, ^b京都大学大学院農学研究科

^aResearch Reactor Institute, Kyoto University, ^bGraduate School of Agriculture, Kyoto University

蒸留水中に抽出した小麦タンパク質グリアジンの濃厚水和凝集体について超小角 X 線散乱 (USAXS)測定を行い、添加する食塩水の食塩濃度変化に伴うサブマイクロメートルスケールでの構造変化を追跡した。グリアジン濃度 50%の水和凝集体において、食塩を添加しない場合は、明瞭な界面を有する大きな凝集構造の中に 200 nm 程度の密度ゆらぎがわずかに存在しているが、食塩濃度が 2 M まで増加することによって、そのゆらぎが顕著になるとともに、粗密構造がより緻密になることが明らかとなった。

キーワード： 小麦タンパク質、グリアジン、超小角 X 線散乱

背景と研究目的：

小麦粉生地の物性は小麦粉を利用した食品の食感や加工性に大きく影響を及ぼすが、その主たる寄与はタンパク質の複合体グルテンによるものである。グルテンは、弾性に寄与するグルテニンと粘性に寄与するグリアジンの複合体であり、個々のタンパク質やそれらの複合体の構造を解析し物性との関連を明らかにすることによって、小麦粉食品の加工性の改善や食感の向上をもたらすことが可能となる。これまでグリアジンはエタノール水溶液や希酸にのみ溶解するとされてきたが、近年、裏出らによって純水中への抽出法が見出され[1]、実際の小麦粉生地により類似した環境中での構造や物性解析に貢献することが期待されている。我々は、この手法を用いて抽出したグリアジンの水溶液および水和凝集体について、広範囲の濃度域にわたって X 線小角散乱法 (SAXS)によるナノ構造解析を行い、グリアジン孤立分子およびグリアジン集合体の濃度変化に伴う構造変化を明らかにしてきた[2]。その結果、希薄水溶液中ではグリアジンはほぼモノマーとして存在しているが、濃度増加とともに会合し始め粒子間干渉を示す凝集ドメインを形成すること、また、さらなる濃度増加によって干渉ピークが消失し内部に密度ゆらぎの存在する、より大きな凝集構造を形成することを明らかにした。これらの構造解析は全て水溶液または水和凝集体に対して行ったものであるが、グリアジンは食塩の存在によって物性が大きく変化することが知られており、パンや麺類など実際の小麦粉食品においても、食味の改善に加えて食感や加工性の向上を目的として小麦粉生地に食塩が添加されている。そこで、本研究では、食塩の添加によって誘起される構造変化を解明するため、SAXS を用いて、添加塩濃度の変化に伴うグリアジン凝集構造の変化を調べた。 $q = 0.06 \text{ nm}^{-1}$ 以上の中広角領域については、既に、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory (KEK PF)において測定を行っており、本課題では、これより大きなサイズ領域を測定する目的で、超小角 X 線散乱法 (USAXS)によりサブマイクロメートルスケールでの構造変化を追跡した。

実験：

試料となるグリアジンは以下の方法で調製した[1]。小麦粉(日清製粉 SuperKingTM)100 g に 0.5 M の食塩水 67 mL を加え 20 分間捏ねて小麦粉生地を得た。この生地を 500 mL の蒸留水中で 15 分間揉み洗い、3 回目から 6 回目までの洗液を回収後、食塩添加によりグリアジンを凝集させた後、遠心沈降によって回収した。グリアジン中の食塩を透析により除去した後、凍結乾燥により

粉末試料を得た。この粉末試料に所定の食塩濃度およびグリアジン濃度となるよう食塩水を加え、4日経過した試料を USAXS 測定に用いた。試料は膜厚 $7\ \mu\text{m}$ の Kapton フィルムを窓として持つテフロン製のセルに充填して測定した。典型的な試料厚さは $1\ \text{mm}$ であった。

USAXS 測定は SPring-8 の産業利用ビームライン I BL19B2 の極小角 X 線小角散乱装置を利用した。検出器として PILATUS 2M を用い、入射 X 線のエネルギー $18\ \text{keV}$ 、カメラ長 $41.57\ \text{m}$ (コラーゲンにより校正)、露光時間は主に $600\ \text{s}$ で測定を行った。

結果および考察：

グリアジン濃度 50% の水和凝集体について、添加食塩水濃度 $0, 0.05, 2\ \text{M}$ の条件下で測定した USAXS プロファイルを図 1 に示す。測定 の q 範囲は $0.005\text{--}0.2\ \text{nm}^{-1}$ であり、これは、およそ $30\text{--}1200\ \text{nm}$ 程度の空間スケールの構造を反映している。食塩水を含まない濃度 $0\ \text{M}$ においては、 $0.03\ \text{nm}^{-1}$ 付近にわずかなショルダーピークが見られるものの、 $q = 0.05\ \text{nm}^{-1}$ 以下の範囲においてほぼ $I \propto q^{-4}$ の Porod 則に従う立ち上がりが見られる。食塩濃度 $0.05\ \text{M}$ においてこのピークが成長しつつ小角側に若干シフトするが、食塩濃度 $2\ \text{M}$ においては、 $q = 0.06\ \text{nm}^{-1}$ 付近に大きなブロードピークとなって現れる。小角側の立ち上がりが Porod 則に従うことから、明瞭な界面を持つ大きな凝集体の形成が示唆される。一方、 $0.03\ \text{nm}^{-1}$ 付近に見られるピークは、 $200\ \text{nm}$ 程度の相関長を持った密度ゆらぎの存在を表している。わずかな食塩の添加によって、このピークが増大することから、食塩はグリアジン凝集体内部の粗密構造をより増強させる方向に働くことがわかる。

さらに食塩の濃度が大きい $2\ \text{M}$ でのプロファイルにおいては、ピークが顕著に増大しており、密度ゆらぎがより大きくなっていることがわかる。ピーク位置の q 値は $100\ \text{nm}$ 程度の相関長の存在を示しており、食塩濃度の増加に伴い、粗密構造がより緻密なものへと変化することが明らかとなった。

以上のことから、食塩はグリアジン分子同士の相互作用を強化し、より緻密な凝集体を形成する作用を有することが示唆される。今回の USAXS とは別に実施したグリアジン水和凝集体の動的粘弾性の測定からは、食塩濃度の増加によって貯蔵弾性率や損失弾性率が増加する、すなわち固くなっていくことが判明しており、この力学的な変化は、グリアジンに対する食塩の凝集作用によるものであると考えられる。食塩の添加によって、グリアジン凝集がより緻密な揺らぎが成長するとともに、力学的にはより堅固な性質を持つようになるものと考えられる。

参考文献：

- [1] T. Ukai et al., *J. Agric. Food Chem.*, **56**, 1122 (2008).
- [2] N. Sato et al., *J. Agric. Food Chem.*, **63**, 8715 (2015).

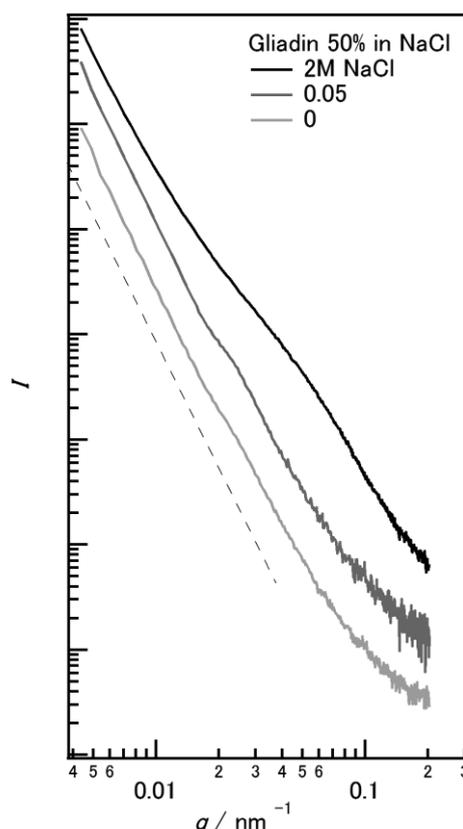


図 1. 異なる食塩濃度におけるグリアジン 50%水和凝集体の USAXS プロファイル。各散乱曲線は見やすくするため縦方向にシフトして表示している。破線は $I \propto q^{-4}$ の Porod 則に従う直線。