

# グルテンフリー穀物食品と飲料

## 新解説グルテンフリーパンについてー 1

瀬口 正晴 (SEGUCHI Masaharu)<sup>1,2</sup>

竹内 美貴 (TAKEUCHI Miki)<sup>3</sup> 中村 智英子 (NAKAMURA Chieko)<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 神戸女子大学, <sup>2</sup> 日本穀物科学研究会会長, <sup>3</sup> 神戸女子短期大学

Key Words : グルテンフリー セリアック病

本論文「グルテンフリー穀物食品と飲料, 新解説グルテンフリーパンー 1」は, “Gluten-Free Cereal Foods and Beverages” (Editted by E. K.Arendt and F.D.Bello) 2008 by Academic Press (ELSEVIER), の第 13 章 Gluten-free breads by E. K. Arent の一部を翻訳し紹介するものである。

### 紹介

セリアック病の効果的治療法は食生活からグルテンを除くことであり, そうすれば健全な生活を送ることが出来る。しかしながらパンを作る際に, グルテン除去をすると, 製パン調製前段階でドウの組織は液状のバッテリーになる。その結果, パンはぼろぼろに崩れてしまうテクスチャーとなり, 色も品質も貧弱で美味しくないパンとなる (Gallagher *et al.*, 2004a)。グルテンは小麦粉に存在するタンパク質の主構造形成タンパク質であり, 製パンにおける小麦粉の性質に重要な役割をしており, ドウに粘弾性を与え, 良好なガス保持能と良好なクラム構造を多くのベーカリー食品に与える (Gallagher *et al.*, 2004a, Moore *et al.*, 2004)。最近, グルテンフリーベーカリー食品をマーケットで多く見かけるが, 低品質で貧弱な食感とフレーバーが特徴である。(Arendt *et al.*, 2002)。これらの問題は製粉, 製パン技術者両者に大きな技術的問題を与え, グルテンフリー焼き物の生産にグルテンに変わるものを探すことを要求した。グルテンフリーパンは, グルテンの粘弾性を真似る重合化物質を製パンドウに要求した (Toufeili *et al.*,

1994)。グルテンフリーパンの生産には, 主にデンプン, 牛乳タンパク質のようなタンパク質をベースとする成分が含まれるものである。さらにヒドロコロイドをグルテンフリーの基本になる粉の中に入れてグルテンの粘弾性を真似る事ができ, さらに改良されたテクスチャ, 口腔内感覚, 感受性, シェルフライフの改良が出来た (Ylimaki *et al.*, 1991; Haque and Morris, 1994, Gujral *et al.*, 2003a, 2003b; Gallagher *et al.*, 2003, 2004a; Moore *et al.*, 2004, 2006, 2007a; Sivaramakrishnan *et al.*, 2004; McCarthy *et al.*, 2005; Ahborn *et al.*, 2005; Lazaridou *et al.*, 2007)。

### グルテンフリー食事

人生すべての中で, グルテン摂取の拒否がセリアック病にとっては基本治療となる。時にグルテンフリー食事のことを患者が“薬の選択”と呼ぶのは, この栄養治療が生命にとり厳格なグルテンフリー食事のことだからである (Kupper, 2005)。グルテンフリー食の全体的なゴールは, グルテンをさけたバランスのとれた食事の採用を通して健康の回復と保持に到着

する事である。進行中の食事には医師と栄養士両方による家族と患者への教育が要求される。はっきりしたグルテンフリー食事の承諾は簡単ではなく、それははっきりした食事がセリアック病を持つ患者を社会的に分離するようになる可能性があり、さらに栄養的にビタミン B, カルシウム, ビタミン D, 鉄, アミン, マグネシウム, 繊維不足を導きだすようになる可能性があるためである。

世界中、どんな成分がグルテンフリーを作るのかという認識された意見に関して大きな議論がある。多分、カナダでラベルされる“グルテンフリー”は、1 kg 当たり 20mg 以下のグルテンのスタンダードを示しているが、他の国では 200mg/kg を用いたり、さらに加工食品がグルテンフリーになるという事からダブルスタンダードを示したり、全くグルテンフリーが望ましいとする国もある。最近の Codex Alimentarius Standard for “Gluten-free Foods” は 1976 年の Codex Alimentarius Commission によるものを採用した。この文面ではグルテンは貯蔵タンパク質と定義され、一般に小麦、トリテケール、ライ麦、大麦、あるいはオート麦に見出される。グルテンフリーの定義は 1990 年代にレビューされグルテンフリーの意義はステップ7へと続き、一方 Codex Committee は許容レベルの設置に対する化学的根拠に基づくための研究をまち、その研究法を明らかにした (Codex Alimentarius Commission, 2003)。グルテンフリー食品は以下の様な食品として記述される；(a) 小麦あるいは Triticum 種例えばスペルト、カムト、デュラム小麦、ライ麦、大麦、オート麦、あるいはそれらの雑種からなるもので、全てプロラミンを含まないものとする事、あるいはそれのできたものでもグルテンレベルは 20mg/kg を超えないこと；あるいは (b) 小麦、ライ麦、大麦、オート麦、スペルトあるいはそれらの雑種でグルテンフリーのものでそのグルテンレベルが 200mg/kg を超えないものとする；あるいは (c) 前述の (a) と (b) で示された 2 つの混合で 200mg/kg を超えないレベルのもの。

この標準のグルテンとは、小麦、ライ麦、大麦、オート麦、あるいはその雑種、およびそれら派生物からのタンパク質区分と定義され、さらに水と 0.5mol/L NaCl に溶解、それに対しある人は不耐性である。

世界中でグルテンフリーの食品表示のことに問題があるが、それは正確な毒プロラミン量がセリアック病をもつ各個人で、その小腸粘膜にダメージを与える事なく消えてゆく量が十分に決まっていないからである (Thompson 2000)。Codex Commission による ELISA 法の認可と、進行中の許容レベルに関する研究結果から、Commission は“グルテンフリー”定義の修正方向に動きつつある。

### ベーカリー加工食品中のグルテンの役割

小麦粉による製パン性の品質は、グルテンタンパク質の量、質の両方に基づくものであることがこれまで知られて来た。グルテンタンパク質は全小麦タンパク質の 80-85% を占め、小麦の貯蔵タンパク質の大部分である (図 13.1)。それは種子貯蔵タンパク質のプロラミンの区分に入る (Shewry and Halford, 2002)。グルテンタンパク質は殆ど水に溶けず、あるいは希塩類溶液にも溶けない。グルテンのタンパク質は、機能的に 2 つの明確なグループに区別される；単一のグリアジンとポリメライズした (抽出可能および抽出不能) グルテニンである (Lindsay と Skerritt, 1999)。普通、グリアジンとグルテニンは小麦中でほぼ等量に認められる。グルテンはユニークなアミノ酸構造をもち、Glu/Gln と Pro でアミノ酸残基の 50% 以上の量に相当

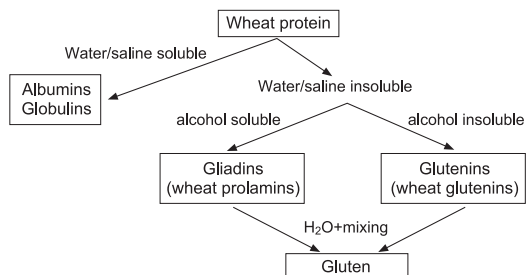


図 13.1 小麦タンパク質の成分

する (Eliasson and Larsson 1993; Lasztity, 1995)。グルテンの低水溶性は低 Lys, Arg, Asp 残基含量のため、それはともにすると全アミノ酸残基の 10% 以下である。グルテン中、約 30% のアミノ酸残基は疎水的で、その残渣は大きく疎水的相互作用によって会合するタンパク質に寄与し、さらに脂質や他の非極性物質との結合に寄与する。高グルタミンとヒドロキシアミノ酸 (~10%) 含量のグルテンは、水-結合性の性質にも関係する。さらにグルタミンとグルテンポリペプチドの水酸基間の水素結合は、凝集性-結合性の性質に寄与する。cysteine と cystine 残基は全アミノ酸残基のうちの 2-3% に相当し、ドウ形成の間これらの残基は SH-SS 交換反応が進みグルテンタンパク質の大きな重合化を示す。一般に受け止められているのは、小麦の製パン品質はグルテンタンパク質の存在とその性質に関係のあるということである。グリアジン区分は粘度に寄与し小麦ドウの伸張性に関与すると考えられている (Pomeranz, 1988; Don *et al.*, 2003a, 2003b)。小麦グルテンのグルテニン区分はずっと考えられてきたことは、ドウの弾性と力強さに関係していると考えられてきた (MacRitchie, 1980; Xu *et al.*, 2007)。ドウ中のグリアジンとグルテニンの総対比はドウの物理化学的性質に影響を与え、グルテニンの相対的な比率の高いほどドウの力に大きなインパクトを与える (MacRitchie, 1987)。

さらに小麦グルテンは食品以外の多くの物にも応用され、例えばグルテンベースのフィルム、カビで生化学的に分解されるプラスチック等である。SH-SS 交換反応で、大きく重合化する能力のために、ドウ形成の間グルテニンは大きくドウの弾性に寄与する。また、それらのユニークな構造と機能的性質のために、製パンにおいて大きくこの技術的性質を模倣し、最終的には変更のできる成分を見いだすチャレンジが必要である。

グルテンタンパク質の機能的が、製パン品質にとり中心であることは明らかである。分画、再構成実験は、製パン性の違いは明らかに

グルテンタンパク質によって決まることを示す (Veraverbeke and Delcour, 2002)。小麦粉による製パンは小麦粉タンパク質含量と直線的に関係があり、ここではグルテンタンパク質含量であるが、このタンパク質区分は、穀粒タンパク質含量増加とともに非グルテンタンパク質区分よりもずっと増加するからである (Hoseney, 1994)。粉を水とともに練り/攪拌すると、グルテンタンパク質は粘弾性のあるドウの形成を可能とし、それが、発酵で出来たガスをホールディングする事を可能とし、オープンライズの結果、ベーキングの後、典型的なパンの固定した多孔質構造を作る。ドウのレオロジー的性質は製パン性に不可欠であり、大きく小麦グルテンタンパク質によってきまるが、グルテンタンパク質マトリックスと他の粉成分との相互作用 [ (例えば粉脂質 (Eliasson and Larsson, 1993) と、アラビノキシラン (Goesaert *et al.*, 2005) と、非グルテンタンパク質 (Veraverbeke and Delcour, 2002) と) ] はレオロジーの性質に影響する。小麦グルテンのレオロジー的性質は、酸化剤、還元剤、あるいは脂質・乳化剤、あるいはヘミセルロースなどの添加で、グルテンタンパク質の相互作用を変化させ修正することができる (Veraverbeke and Delcour, 2002; Goesaert *et al.*, 2005)。

加工食品で受け入れられる唯一最も重要なファクターは官能的性質であり、それは食品から受けるテクスチャ、味、色、香り、刺激物質等、化学的、物理的刺激に対する総合的な影響である (Forde and Delahunty, 2004)。一般に、楽しい物と思われる食品は楽しくないと考えられる食品を超えて選ばれる。セリアック病患者のくさびとなる治療法とは、グルテンを含む食品を終生にわたってさける食事のことである。セリアック病患者にとって必要なユニークな栄養面と官能的要求性を満たすグルテンフリー食品の生産に必要な技術には、グルテンに変わるものとして、デンプン、乳製品、ガム、ヒドロコロイド、他の非グルテンタンパク質等があり、それらによってグルテンフリーベーカー

食品の構造, 口腔内感覚, 受け入れられるもの, そして保存性の改良を進める。

### グルテンフリーパンの成分

グルテンフリーパンの生産に利用されるグルテンフリー粉の各種については, 他章でトピックスとして扱われ, そのためここでは議論しない。次のセクションからグルテンフリー仕込み上, 最も大切な成分を特に紹介し討論する。

### デンプン

#### デンプンの物理的性質

デンプンは最も重要な貯蔵多糖類であり, 多くの植物中最も典型的成分である。デンプンは炭水化物の中でもユニークな存在であるのは, 本来不連続半結晶状の粒で相対的に密着した不溶物であり冷水中でわずかに水を吸うためである。デンプンには幾つかのユニークな性質があり, 多くの食品適応の中でその機能性をきめ, 特にベーカリー食品の中では穀物ベース食品のテクスチャ, 外観とその全体の受け入れに貢献する (Mare and Andon, 2002)。その構造と物理化学的性質については, 詳しくレビューされている (Parker and Ring, 2001; Eliasson and Gudmundsson, 2006)。

殆どのデンプン粒はアミロース, アミロペクチンの混合物からなる。アミロースは本質的には直線の成分で,  $\alpha$  (1,4)-結合 D-グルコシルピラノース単位からなり, 500-600 グルコース残基の範囲で重合化したものである。対称的にアミロペクチンの方は非常に大きく, 高度に分岐した多糖体で重合化の範囲は  $3 \times 10^5$  から  $3 \times 10^6$  グルコース単位である。それらは  $\alpha$  (1,4)-結合 D-グルコシルピラノース残基の鎖であり,  $\alpha$  (1,6)-結合による内部結合している。アミロース/アミロペクチン比率はデンプンの種類によって異なり, 典型的なものはアミロースとアミロペクチンは各 25-28% と 72-75% である。しかしながらある特異的遺伝子タイプのトウモロコシ, 大麦, 米デンプンではアミロース含量が増加し (高アミロース, あるいはアミロースデ

ンプンで 70% アミロースまで有する), あるいはアミロペクチン含量が増加する (ワキシデンプンで 99 ~ 100% アミロペクチン含量) もがある (Goesaert *et al.*, 2005)。

デンプンは異なったサイズ (形) の細胞内水不溶性粒として存在しており, それは植物起原による (Moon and Giddings, 1993)。顕著なデンプン粒区分 (約 8%) は製粉時に損傷を受ける。この機械的な粒構造のダメージはデンプンの性質に大きく影響を与える (Hoseney, 1994)。損傷デンプンは高度に水を吸収する力があり, より酵素分解を受けやすい。室温で十分に水があれば, デンプン粒はその乾物重量の 50% まで水分を吸収でき, 次に乾燥でオリジナルサイズへもどすことが出来る (BeMiller and Whistler, 1996)。デンプン懸濁液が水中である特異的温度以上に加熱されると, 分子オーダーで分解がすすみ, 結晶性を失わない不可逆的粒の膨潤へと進む。このプロセスを糊化とよぶ。非結晶域の加熱と加水は, これらの域での分子移動, アミロペクチン二重ラセン構造の解離, 結晶性の溶解を容易にする (Tester and Debon, 2000)。糊化過程はまた限界デンプン溶解性 (主にはアミロースの溶出) と結びついており, それはデンプン懸濁液の粘度を増加させる。さらに加熱すると, 糊化温度以上になり, 膨潤と溶出が続き, 溶解した巨大分子 (主にはアミロース) 連続相, 膨潤した不連続非結晶デンプン粒, あるいは残渣が形成される (BeMiller and Whistler, 1996; Tester and Debon, 2000; Eliasson and Gudmundsson 2006)。

デンプンの糊が冷却されると, デンプン多糖類はより複雑に再会合し結晶状態になる。この過程を老化という。2つのデンプンポリマー, アミロースとアミロペクチンのデンプン老化の動力学にはかなり違いがある (Hug-Iten *et al.*, 2003)。6% 以上デンプン濃度では, 二重ラセン構造がアミロース分子間でみられるが, 糊化, ペースト化の間, 可溶化し, 連続的ネットワークを作る。数時間後, これらの二重ラセン構造は非常に安定な結晶ゲル構造を作る。短ア



ミロペクチン側鎖の再結晶化は、糊化デンプンあるいは残基中でずっとゆっくり（数日～数週間）進む（Miles *et al.*, 1985）。そこでアミロースの老化は大変化を初期のデンプンゲルのかたさにおこしを、一方アミロペクチンの老化は長時間かけてデンプンシステム中のゲル構造形成と結晶化をおこす（Miles *et al.*, 1985）。デンプン老化は、pH, 塩, 砂糖, 脂質を含む多くの条件と物質によって影響を受ける（Eliasson and Gudmundsson, 2006）。アミロースの重要な性質はその中に多くのものを、特に極性脂質を取り込み、ラセン複合体を作ることである。アミロースは左周りのシングルラセンは脂質の炭化水素をその中心の空間に取り込む。極性脂質の存在がデンプンの性質に大きく影響を与え、特にその糊化と老化の性質に影響を与える（BeMiller and Whistler, 1996; Eliasson and Gudmundsson 2006）。

### 製パンに於けるデンプンの役割

ドウの調製中、デンプンは約45%の水を吸収し、それがドウ連続マトリックスの充填内容物として働くと考えられている（Bloksma, 1990）。一方、Eliasson and Larsson (1993) は、ドウはタンパク質とデンプンの2連続的ネットワークと考えている。最近の研究で、Larsson and Eliasson (1997) は小麦ドウのレオロジー的性質がデンプン粒表面の特異的性質によって影響されると報告している。

ベーキングの加熱、水分、時間のコンビネーションによりデンプン粒は糊化するが（例えばそれは膨らみ、一部可溶化し）、しかしまだそれらの粒は1個ずつ粒を保持している（Hug-Iten *et al.*, 2001）。2つのデンプンポリマーアミロースとアミロペクチンは再び混合し、少量のアミロースは粒中の内相中に染みこむ。このアミロースの一部は、添加およびもともとある小麦極性脂質と複合体をつくり取り込む。相分離により、アミロースとアミロペクチンは粒内部では均一に分布しない（Hug-Iten *et al.*, 2001）。冷えると、可溶化したアミロースは連続した

ネットワークを作り、そこには膨潤そして変形したデンプン粒が取り、互いに結び合う。その素早い老化のために、アミロースはパンの不可逆な構造要素となり初期のパン容積の決定要因である（Eliasson and Larsson, 1993）。貯蔵中、パンはその新鮮さを失い、老化し、クラストはかたくなり、クラムもよりかたくなり弾性を失わない、さらに水分とフレーバーを失なう（Hoseney, 1994）。老化で水はクラムからクラストに移り、そして2つの成分はガラス質、ゴム質へ変換し、その結果、クラストは柔らかく、皮のようになる（Eliasson and Larsson, 1993）。かたさとつぶれやすさの増加はエージング中のクラムの典型的な変化として観察される。デンプン区分アミロペクチンとアミロースとの再組織化と、ポリマーオーダー増加によるデンプンネットワークのかたさの増加は、エージング中の重要な変化である。水の移動とアミロペクチンの老化は、特に二重ラセン構造と結晶域の形成はエージング中のパン老化にとり第1の要因であると考えられている（Zobel and Kulp, 1996; Gray and BeMiller, 2003; Hug-Iten *et al.*, 2003）。しかしながら、粒中心部でおこるアミロースのオーダーの揃った構造形成も粒をかたくすることに寄与であろう（Hug-Iten *et al.*, 2003）。そこでデンプン粒中でアミロペクチン-リッチ域とアミロース-リッチ域の分子再組織化のできた結果、デンプン粒のかたさ増加になり、結晶域間が結ばれた構造的ネットワーク形成はクラムのかたさ形成に寄与する。Hug-Iten *et al.*, (2003) は、また水素結合によるクロスリンクの形成と2つのポリマー間のもつれがパンの機械的性質に影響すると提案した。エージング中、グルテン-デンプン相互作用がある程度クラムのかたさに関与することが提案された（Every *et al.*, 1998）。しかし、Ottenhof and Farhat (2004) は、グルテンの存在がアミロペクチン老化の動力学とその老化程度に影響するというどんな顕著な証拠もないと結論している。相互作用は多分、グルテンとアミロペクチンの熱力学的相反性のためにありそうもない（Tolstoguzov, 1997）。

## 乳成分

グルテンを他のタンパク質、例えば乳タンパク質に置き換えることはグルテンフリー食品の品質改良する一つの手だてである。しかしながら、高ラクトース含量の乳成分をグルテンフリーパンに入れる事は小腸絨毛への大きなダメージを持つセリアック病の患者にとって都合良くないのだが、それは彼らが正常なら絨毛で生産される酵素ラクターゼを持ってないからである (Ortolani and Pastorello, 1997)。Murray (1999) によると、約 50% のセリアック病を持つ人がラクトース不耐性である。にもかかわらず、いくらかの研究はグルテンフリーシステムに乳タンパク質の混入を行っており、それはこれらがグルテンに似た機能を有するからである。乳タンパク質はネットワーク形成ができ、良好な膨張の性質を示す；それらには高度の機能性があり、さらにそれらの多能のためグルテンフリー食品生産にそのまま用いる事ができる (Gallagher *et al.*, 2003)。乳成分は今日、栄養面、機能面の両方の価値のあること、例えばそれらによりフレーバー、テクスチャ改良、パン老化の低下をすることでベーカリー食品に用いられている (Cocup and Sanderson, 1987; Mannie and Asp 1999; Kenny *et al.*, 2001; Gallagher *et al.*, 2003)。最近グルテンフリーパンの容積、外観、

食感の改良が、乳成分モルキン、脱塩ホエイ粉、スキンミルク粉レプレッサー、スキンミルク粉、カゼインナトリウム、あるいは分離ミルクタンパク質の添加で行われた (Gallagher *et al.*, 2003)。もう一つの研究では、(Moore *et al.*, 2004) が市販のグルテンフリー粉で焼いたグルテンフリーパンとグルテンフリー成分に乳製品を入れたもの、入れないもので焼いたグルテンフリーパンの研究した。その研究では明らかに乳成分の入ったパンは最も品質がよく、小麦パンに最も近いものができた。乳成分含むパンの高品質は、乳成分のグルテンに似たネットワーク形成能によるものであった (図 13.2)。

概して乳成分はグルテンフリー食品の品質を決めるキーファクターである (Nunes *et al.*, 2007)。Plate 13.1 に示すように、低ラクトース粉添加、カゼインナトリウム、ミルクタンパク質、分離ホエイタンパク質あるいは濃縮ホエイタンパク質の添加でパンを作り、はっきりした違いが見えた。

これまでのところ進められた研究から、次のことが結論されるが、乳成分は確かに栄養的な価値とともに全体的グルテンフリー食品の改良をする。しかしながら不可欠なことは、グルテンフリー食品にはラクトースフリーあるいは少なくとも低ラクトース含量レベルの乳成分を使

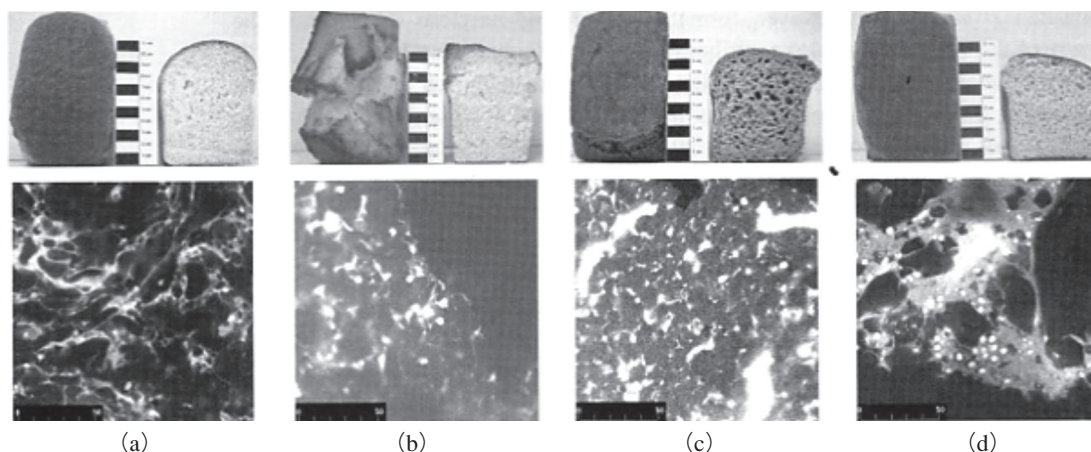


図 13.2 コントロールとしてコムギパン(a)とグルテンフリーパン[市販のグルテンフリー粉によるパン(b), ミルク無しレシピ(c), ミルク入りレシピ(d)]。

パン外観と共焦点レーザー走査型顕微鏡構造 (—; 50μm)

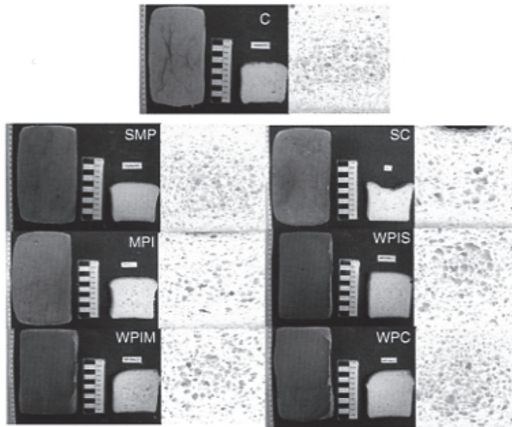


Plate 13.1 低ラクトースミルク粉のグルテンフリーパン品質への影響

コントロールパン (c), スキンミルク粉 (SMP), カゼインナトリウム (SC), 分離ミルク粉 (MPI), 分離ホエータンパク質・スプレードライ (WPIS), 分離ホエータンパク質・膜技術 (WPIM), 濃縮ホエータンパク質 (WPC)。

用することである。さらに、乳成分にはいろいろな大きな性質の違いもあるが、成分の違いだけではなく、それらが作られた加工方法の違いにも注意をする必要が有る。

## 大豆

大豆は、植物分類上の Fabaceae 科に属し、“legumes”あるいは“pulses”として知られる。この植物の科の種類はタンパク質含量が特徴的に高いが、しかし S-含有アミノ酸に不足している (Belitz and Grosch, 1987)。大豆は多くの特徴をもち、機能食品に興味深い成分を示している。大豆イソフラボンは骨組織にプラスの効果のある事が知られ、そこでそれらは機能食品に用られて、骨粗鬆症のリスク低下、低濃度リポタンパク質の酸化防止、肺ガンの予防が報告されている。大豆粉、および大豆食品はグルテンフリー食品の構造的機能の改良同様タンパク質含量の増加に用いられて来た。例えば (Sanchez *et al.*, 2002) は、0.5% 大豆添加のグルテンフリー仕込みでクラムグレインスコア、パン容積、パン全体のスコアが上昇する事を見出した。

Moore *et al.*, (2004) は、大豆はグルテンフ

リーパン品質 (例えば、大豆混入はグルテンフリーパンの栄養的、水吸収能の増加) へのポジティブなインパクトのあることを見出した。しかしながら殆どの最近の European Union directives によると、大豆は高アレルギー成分 (Fernandez-Rivas and Ballmer-Weber, 2007) としてリストに述べられ、グルテンフリー食品への利用は注意深く考える必要がある。

## 卵

卵は単に栄養的価値を増加させるために食品に添加されるだけではなく、色の変化、フレーバー、さらに食品の乳化性を強化するために添加し、ホイップ性/起泡性 (泡)、さらに凝固性/糊化性を改良させる (Mine, 2002)。卵黄は乳化剤のレシチンを含むリン脂質同様、油溶性ビタミン A, D, E, K を多く含む。栄養的には、卵は脂質、タンパク質、金属特に鉄の良い供給源である。しかしながら卵には約 240mg のコレステロールが含まれ、それは卵黄である。このためコレステロール制限ある人々はより少ない全卵を普通摂取する。ある焼き物、例えばケーキでは、卵成分はバター中の脂質の乳化性、安定性等の多くの機能を示す。Jonagh *et al.*, (1968) の研究は、卵アルブミンのようなタンパク質がデンプン粒と結合する事を示した。

Kato *et al.*, (1990) は、卵タンパク質が強い粘着性フィルムを形成し、泡の安全性に不可欠であることを示した (図 13.2)。グルテンフリーパンシステムでは、卵タンパク質は粘性溶液を形成し、フィルム状連続的タンパク質構造は小麦グルテンに似て共焦点レーザー走査型顕微鏡を使って観察する事が出来る (Moore *et al.*, 2004)。このフィルムのようなタンパク質構造は、トランスグルタミナーゼを使ってよりはっきりさせることができ (Moore *et al.*, 2006)、その酵素はタンパク質架橋結合を作り、グルテンフリーパンの品質を増加させる事に用いられてきた (Renzetti *et al.*, 2007)。卵粉のポジティブな効果が明確なことは、トランスグルタミナーゼ添加せずにグルテンフリーパンシステムでフィ



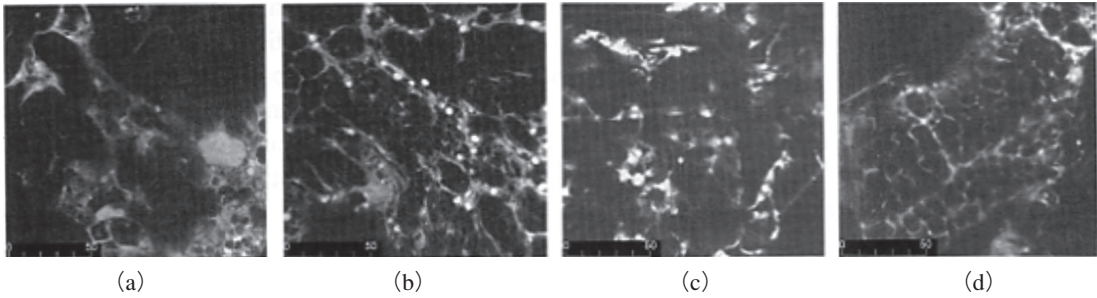


図 13.3 グルテンフリーパンの共焦点レーザー走査型顕微鏡写真

卵コントロールパン (a)、卵を 1U transglutaminase/g protein 処理 (b)、スキนมilk粉 (SMP) コントロールパン (c)、SMP を 10U transglutaminase/g protein 処理 (d)。(—; 50µm)

ルム形成が卵粉が存在するときのみ見られる事からわかる (図 13.3)。非常に僅かのグループの研究であるが、限られた利用データから、卵がグルテンフリー食品形成に価値ある成分である事を示した。唯一の問題は、卵を含むグルテンフリー食品の加工上出てくるややこしい問題同様にコストの問題である。

## ハイドロコロイド

### ハイドロコロイドの製パン性における機能

ハイドロコロイドには、植物、動物、微生物、さらに合成品の親水性ポリマーがあり、普通多くの水酸基を持ち、多電荷物質である。それらは広く用いられ、食材の機能的性質をコントロールするのに用いられている (Williams and Phillips 2000)。それらは一般にデンプン含有食品に用いられるが、それは食品系の受け入れに望ましい効果のあるためである。ハイドロコロイドは添加剤として広く次の目的で用いられる (i) 食品テクスチャと粘弾性改良 (Armero and Collar, 1996a, 1996b); (ii) デンプンの老化を低下 (Davidou *et al.*, 1996); (iii) 水吸収剤; (iv) 脂質交換剤の機能; (v) 貯蔵中、食品の全体の品質にまで広げ; さらに (vi) またグルテンフリーパン形成のグルテン代替としての機能 (Toufeili *et al.*, 1994; Gurkm, 2002)。ハイドロコロイドはその高い水保持能により、食品の連続的な冷凍-解凍サイクルを行う際の安定性を与える (Lee *et al.*, 2002)。また各食品で脂

肪の代替物として好ましい機能も示す (Albert and Mittal 2002)。たとえハイドロコロイドが 1% 以下の濃度であっても、食品のテクスチャ、感覚を刺激する性質にはっきりと影響する。

ベーキング産業では、ハイドロコロイドは製パン改良剤として重要性が増しており、幾つかの研究はこの分野でのポテンシャルの展開を薦めている。カルボキシメチルセルロース (CMC) とグアガムがライ小麦に添加され、パン品質改良に用いられた (Mettler and Seibel, 1995)。さらに Rosell *et al.* (2001) は、発酵中小麦ドウ安定性の改良が、ハイドロコロイドのアルギン酸ナトリウム、κ-カラギーナン、キサンタンガム、あるいはハイドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC) の添加によって得ることを報告した。ハイドロコロイドはアルギン酸以外、水分保持能、水分活性同様に比容積の増加もした。さらにテクスチャの研究から、κ-カラギーナンあるいは HPMC の添加はパンクラムのかたさを低下させた。著者らは κ-カラギーナン、HPMC が製パン適性に改良剤として効果的であると結論している。より初期の Davidou *et al.*, (1996) の研究から、ローストビンガム、キサンタンガム、アルギン酸もそれらのコロイドによるソフト化の効果があり、それはまず第一にローストビンガムの場合には高い水保持能のあるためである。キサンタンガム、アルギン酸の場合には、ソフト効果はグルテン-デンプン相互作用を邪魔するためであった。小麦パ



ンでは Collar *et al.*, (2001) が  $\alpha$ -アミロースや乳化剤との相互作用と同様、CMC と HPMC のドウと製パン性への添加効果を研究した。この場合、主には HPMC で、ソフト効果は水保持能とアミロペクチン老化の阻止可能性によるためであった。著者らは次のように結論した。HPMC はデンプンに優先的に結合し、そのときデンプン-グルテン相互作用の阻害が起こると。グアガムもまたソフト化効果を示すが、それはグアガムがデンプンに優先的に結合するため、多分アミロペクチンの老化を阻害することによって引き起こされるためであらう (Collar *et al.*, 2001)。

ハイドロコロイドの親水的性質は、また水の引き離しを阻害し、冷蔵中ポリマー会合を阻止する。最近、HPMC による阻害効果は一部焼いたパンの冷凍温度で貯蔵中に認められ、完全に焼いた場合、パンの容積改良とクラムのソフト化が示された (Barcenas *et al.*, 2004; Barcenas and Rosell, 2005, 2006)。HPMC はパンの硬化速度を低下し、アミロペクチンの老化も遅らせた。低温電顕 (Cryo-scanning electron microscopy) は HPMC 鎖とパンクラム成分間の親密な相互作用を示した (Barcenas and Rosell, 2006)。ローカストビンガムで調製したパンは、水分をずっと大きく保持し、コントロールに比べ柔らかくなった (Sharadanant and Khan, 2003)。Guarda *et al.*, (2004) は、新鮮なパン品質とパン老化へのハイドロコロイド (アルギン酸ナトリウム、キサンタン、 $\kappa$ -カラギーナン、HPMC) の効果の評価を行った。各ハイドロコロイドはそれぞれの効果を示した。HPMC は、比容積インデックス、幅/高さ比、クラムのかたさを改良した。さらに外観、香り、匂い、クランチネス (噛み砕き安さ)、全体的好感度を良くした。ハイドロコロイドは全体的にパン貯蔵中の水分ロスを減らし、アルギン酸、HPMC は抗老化効果がある。ある研究では (Sharadanant and Khan, 2003; Barcenas *et al.*, 2004),  $\kappa$ -カラギーナンは一部焼いた冷凍パンでは効果的改良剤ではなかった。

ハイドロコロイドは、糊化-ゼラチン化プロセス、即ちデンプンのペーストの性質を大きく修正するのに用いられた。選ばれたハイドロコロイド (グアガム、ペクチン、アルギン酸、 $\kappa$ -カラギーナン、キサンタン、HPMC) の小麦粉のペースト化性質、ゲル化の性質に与える影響は、Rojas *et al.*, (1999) によって評価された。ペースト温度へのアルギン酸添加の最も大きな効果は、デンプン糊化開始温度を低下させることであり、逆に、ベーキング中、デンプンの酵素基質としての利用性が増加することになる。キサンタンとペクチンは調理安定性を増加し、一方、 $\kappa$ -カラギーナンおよびアルギン酸は調理安定性変化には効果ない。アミロース-脂質複合体の形成は、 $\kappa$ -カラギーナン、アルギン酸、ペクチンで起こりやすくなり、キサンタン、HPMC では僅かに影響受けるだけであった。老化の低下を見ると、 $\kappa$ -カラギーナンは貯蔵中のソフト化、かたさの遅延、両方に最も都合の良いハイドロコロイドであった。

#### ハイドロコロイドとグルテンフリーパン

グルテンフリーパンでの、グルテン置き換えは大きな技術的チャレンジであるが、それはグルテンが不可欠な構造を持つタンパク質のため数々のパンの外観、クラム構造に関係するからである。最近、デンプン、乳成分あるいはまた、ハイドロコロイドをグルテンフリー粉ベース (米やコーン粉) に取り込ませることに関心が登っており、それでパンドウ中グルテンの粘弾性の性質を真似るものであり、その結果、構造、口腔内食感、好感度、シェルフライフの改良がこれらのもので得られた (Toufeili *et al.*, 1994; Gallagher *et al.*, 2003, 2004a, 2004b; Moore *et al.*, 2004, 2006; Ahlborn *et al.*, 2005; McCarthy *et al.*, 2005)。これらの研究で、多くのハイドロコロイドは高品質のグルテンフリーパンを生産するために研究され、そこには HPMC, CMC, メチルセルロース,  $\beta$ -グルカン, サイリウムガム, ローストビンガム, グアガム, キサンタンが用いられた。

幾つかのハイドロコロイドの改良効果, 例えば HPMC, CMC, ローストビンガム, グアガム,  $\kappa$ -カラギーナン, キサンタン,  $\beta$ -グルカン, サイリウムが Haque and Morris (1994), Gallagher *et al.*, (2004a), Morre *et al.*, (2004, 2006) により報告された。Rosell *et al.*, (2001) によると, ハイドロコロイドはドウのデベロップメントを改良し, ドウの粘度増加でガス保持力を改良し, その結果パン容積が増加する。しかしながら McCarthy *et al.*, (2005) は, コメ粉, ポテトデンプン, ミルクタンパク質からなるグルテンフリーパンベースに HPMC レベルをあげるとパン容積のわずかの減少が起こると報告した。最適の仕込みは, 2.2%HPMC と 79% 水を含むものである。Haque and Morris (1994) は, 米パンを作る時 HPMC とサイリウム (オオバコ) のコンビネーションをグルテンフリー仕込みに用いると良いパン容積を示したが, ポリマーだけ入れたのではパン容積の増加は低下した。さらに容積はあるハイドロコロイド濃度までは増加したがポリマー濃度をそれ以上あげるとパン容積は低下した。

ある最近の研究から Lazaridou *et al.*, (2007) は, ペクチン, CMC, アガロース, キサンタン, 大麦  $\beta$ -グルカンのグルテンフリーパンのドウレオロジーへの影響を評価した。弾力性とドウ変形への抵抗性は, キサンタン > CMC > ペクチン > アガロース >  $\beta$ -グルカンの順であった。パン品質への影響のタイプとその程度も用いた特異的ハイドロコロイドとその濃度によった。彼らはパンの容積がハイドロコロイド濃度を 1% レベルまであげると増加することを観察したが, ただしキサンタン, ペクチンは各コントロールサンプルに比べて例外だった。しかしハイドロコロイド濃度を 1-2% に増加すると, ペクチン以外はパン容積の低下が観察された。ペクチン仕込みのパン容積では, コントロールに対し顕著に増加した。キサンタン 1% 含むグルテンフリーパンはパン容積は変化しないが, 2% ではパン容積は低下した (Lazaridou *et al.*, 2007)。この仕込みは用いた全ての調製のうち最も容積

の低いものであった。同様に Haque and Morris (1994) は米粉パンへのキサンタンの混入の影響を認め, さらに Schober *et al.*, (2005) はグルテンフリーパンがソールガムを変えてキサンタンにし, そのレベルをあげると容積の低下することを観察した。

パン品質の物理化学的パラメーターの重要性は多孔性と弾力性にある (Lazaridou *et al.*, 2007)。グルテンフリーパンの多孔性は 1% 濃度 CMC,  $\beta$ -グルカンで認められ, ペクチンでは 2% で認められた。一方, パンの多孔性は 2% キサンタンで最も低くなった。Wang *et al.*, (1998) は,  $\beta$ -グルカンの小麦パンへの取り込みで, ドウ中の気室の安定化と気室合体阻止を起こし, クラムグレインの改良の起こる事を観察した。他方, 2% キサンタンを含むパンの多孔性は最も低くなる。Lazaridou *et al.*, (2007) は, 多孔性に加えて気室の均一なサイズ分布はパンの品質にとりま, 重要であると言った。ある仕込みでアガロース (1%), あるいは  $\beta$ -グルカン (1%) 含むようなものでは, 多孔性値の大きな違いにもかかわらず, パンの外観, 内部構造は両サンプルともかなりの数の気室の不均一性を示し, それは逆にクラム構造の均一性にも影響し, その結果パン品質に影響する (Lazaridou *et al.*, 2007)。CHC, ペクチン, キサンタンを 2% レベルで供給すると, パンのクラム弾力性に高い値の示すことが出来た。クラストの L 値 (ライトネス) の増加が  $\beta$ -グルカン (1%) 添加で認められ, 一方クラムの白さはキサンタンを仕込みに入れる事で認められた。

消費者パネル (未訓練者) によって官能評価をすると, グルテンフリーパンに 2% CMC 入ったものが大変に受け入れられた。コントロール仕込みと比較して, クラムのかたさ (加圧試験) はペクチン (2%), CMC (2%), アガロース (1 および 2%), あるいは  $\beta$ -グルカン (1%) 添加しても顕著には増加しなかった。一方, キサンタン (1, 2%), あるいは  $\beta$ -グルカン (2%) 添加はクラムかたさに効果があった。グルテンフリーパンにキサンタンを供給すると, かたさに

最も大きな増加があり、それは貯蔵中の Aw 値の大きな低下と一致した。Schober *et al.*, (2005) は、キサントガムをソールガムのグルテンフリーパンに添加するとクラムかたさの増加することも報告した。Biliaderis *et al.*, (1997) によると、ハイドロコロイドのデンプン構造と機械的性質への添加効果は、2つの相反する現象によるものからくる；デンプン粒の膨潤が低下した結果、かたさの増加と粒からアミロースの溶出の低下；膨潤粒の中でデンプン粒内部-粒接触の障害によりデンプンの構成ネットワークの弱体化である。Lazaridou *et al.*, (2007) は、これらのファクターのコンビネーションがパン構造の機械的性質への全体効果を決めると結論した。この効果は、グルテンフリーパンの仕込みに用いられる各特異的ハイドロコロイドに基づくものである。

以上のことから、ハイドロコロイドの性質と機能性には大きくばらつきがあるが、その元の違いと化学的な構造の違いによるものであることは明らかである。ハイドロコロイド機能性における高度の違いは、その起原と加工方法による (Rojas *et al.*, 1999, Guarda *et al.*, 2004)。セルロース誘導体 (メチルセルロース, CMC, HPMC) はセルロースの化学修飾で得られるが、それは均一な特性を確保する (Guarda *et al.*, 2004)。このハイドロコロイドは親水基のため高い水保持能をもち、発酵中にシステム内に界面効果を持ち込み、製パン中にゲルネットワーク形成と言った添加的效果を示す。

メチル、ハイドロキシプロピル基のセルロー

ス鎖への添加は、ポリマーに高表面活性を与え、さらに溶液状態、温度変化の間、ユニークな水和-脱水和特性を与える。メチルセルロース, CMC あるいは HPMC のネットワーク構造がベーキング中にでき、ドウ中の粘度増大、拡張する気室の界面の強化に供し、ベーキング中のガス保持の増加、その結果パン容積の増加となる (Bell 1990)。HPMC 中の疎水-親水バランスは、乳化剤として機能し、クラムグレインを強化し、クラム中の水分含量を増加する (Bell,1990)。CMC はタンパク質と相互作用が進みやすく、一方 HPMC はデンプンと結合しやすい (Collar *et al.*, 2001)。CMC とペクチンは顕著にグルテンフリーパンの容積、多孔性、弾性増加を示す。小麦デンプンの糊化特徴は大きくハイドロコロイド添加で修飾され、さらにその効果のひろがりハイドロコロイドの化学構造によっている。キサントガム、ペクチンは調理安定性を増やし、一方  $\kappa$ -カラギーナンは主にアミロース-脂質複合体形成に影響する (Rojas *et al.*, 1999)。

全体的にハイドロコロイドの効果は小麦パン、あるいはグルテンフリーパンに疑いものなくハイドロコロイドによるものであり、その化学構造、抽出プロセス、化学修飾、ハイドロコロイドのドウ形成時の添加量、および小麦パン、グルテンフリーパン成分との相互作用に基づくものである。

参考文献は次号 ”新解説グルテンフリーパンについて-2” にまとめた。