

# 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 2

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-1」は, “Gluten-Free Cereal Foods and Beverages” (Edited by E. K. Arendt and F.D. Bello) 2008 by Academic Press (ELSEVIER), の第13章 Gluten-free breads by E. K. Arendt の一部を翻訳し紹介するものである。

### パンの構成成分としての水

水はドウ形成に不可欠な成分である; 他成分を溶かし, タンパク質, 炭水化物を水和し, さらにグルテンネットワーク形成にとって必要である (Maache-Rezzoug *et al.*, 1998)。水は複雑な機能をもち, 生化学的ポリマーの立体構造を決め, 仕込み中のいろいろな成分間の相互作用の性質に影響を与え, ドウの構造形成に寄与する (Eliasso and Larsson, 1993)。フラワードウのレオロジー的性質には不可欠のものである (Bloksma and Bushuk, 1988)。粉に水を加えると粘度は低下し, ドウの伸展性は増加する。一方, もし水の比率があまりに低いと, ドウはぼろぼろになり, 連続性はなく, はっきりと表面の素早い脱水による“クラスト”効果を示す。一般にドウのかたさの変化は5-15%の間で起こり, そのときの水分含量は粉の体積の1%で変化する (Bloksma and Bushuk, 1988)。いろいろな成分がドウ中で吸水する間, 変化ないデンプンだけはドウ中で水分含量を正確に測定できる。

水で平衡化した時, 天然デンプンはほぼ乾物重量 kg 当たり約 0.45kg の水を吸収する (Bloksma and Bushuk, 1988)。水分含量とその

分布は, クラムのソフト感, クラストのかたさ, シェルフライフと言ったテクスチャの性質を支配する (Wagner *et al.*, 2007)。水分は製パン時生じる大きな変化 (例えばデンプンの糊化) とその焼かれたパンの構造と食感に対しても重要な役割を演じる。粉に水を加えると, 粉粒の外側の層は吸水し, ネバネバした塊が見られる。攪拌を続けると水和した外側表面層に代わり, 新しい粉粒子層があらわれ, 水にさらされ, そして水和される。この連続で全ての粒子が水和され消える (Hoseny and Rogers, 1990)。幾つかの物理的, 化学的変化が粉と水のミキシング, ニーデングの間に起こる (Damodaran, 1996)。使われた引裂, 押しのぼしの力でグルテンタンパク質は水を吸収し, グルテンの一部はほどける。一部ほどけないタンパク質分子は, 疎水相互作用と SH-SS 交換反応を容易にすすめ, 糸のようなポリマーを形成する。これらの直線ポリマーは次々と, 簡単に他のものと互いに相互作用すると思われ, 多分それは水素結合, 疎水結合であり, S-S 結合, ガスをトラップ出来るようなシート状のフィルムを作る。

デンプン構造の変化, 例えば可溶性, 糊化,

あるいはフラグメンテーションは、水/デンプン比、温度、加熱程度、アミロース/アミロペクチン比、引裂力、粒子サイズ分布、添加砂糖、塩、タンパク質、脂質、あるいは他要因によって影響を受ける (Kokini *et al.*, 1992)。ドウの調製中、デンプンは約 46% まで水を吸収する (Goesaert *et al.*, 2005)。水中で加熱するとデンプン粒は糊化し、粒中で分子配列の混乱が起こる (Morris, 1994)。糊化中アミロースが粒からしみ出す。全糊化が一般にある温度域で生じる (BeMiller and Whistler, 1996)。過剰の水のあるところでデンプン粒の連続加熱をするとさらに粒は膨潤し、可溶化成分のしみだしがさらにつづき (プライマリーアミロース)、そしてついには粒の全体が崩壊する。この現象はデンプンのペースト形成に到る (BeMiller and Whistler, 1996)。水は糊化の間、可塑剤として働く。水の移動-強め効果が初めにアモロフォス域で起こり、ガラスの性質である。デンプン粒は、十分に水のあるところ (少なくとも 60%) で加熱し、特異的溫度(ガラス転移溫度)に達すると、粒のプラスチックアモロフォス域は相転移をおこし、ガラス相からゴム相に変わる (BeMiller and Whistler, 1996)。上述のプロセスの間、水分子は鎖間に入り込み、鎖相互間の結合をやぶり、分離した分子間に水和層を作る。これは、鎖をゆるめもっと完全に分離し可溶化する。

ベーキング中の加熱、水分、時間の組み合わせの結果、デンプン粒は糊化し、膨潤し、少量のデンプン (主にアミロース) が内部粒相中に漏れ出る (Goesaert *et al.*, 2005)。Davidou *et al.*, (1996) は、製パン中のデンプンの膨潤と水の可塑的効果の重要性を強く述べた。冷却する間、可溶化したアミロースは連続的ネットワークを形成し、そこで膨潤し変形したデンプン粒は落ち着き、他のものと連携する。素早い老化のために、アミロースはパンの不可欠構造要因であり、初期のパン容積の決定要因である (Eliasson and Larsson, 1993)。水分含量はデンプンの老化のレベルとスピードをコントロールする (Davidou *et al.*, 1996)。パンクラム

中、老化デンプンの可溶化エネルギーの最大量が 35-45% 水分含量範囲で観察された。分析データは、クラムの粘弾性性質が合成ポリマーのそれに類似しており、クラムのかたさは水分含量が増えるとともに低下する。Biliaderis (1992, 1998) によると、水は食品中、最も大切な可塑剤である。ベーキング中吸水の増加は、パンの初期の柔らかさを強め、さらにパンのかたさを低下させた。貯蔵中、パンは次第にその新鮮さを失い老化する。老化のプロセスには幾つかの面がある; クラストはしだいにかみきりにくくなり、クラムは次第にかたくなる、弾性を失い、可溶性デンプンは低下し、水分とフレーバーは損失する (Hoseney, 1994)。Rogers *et al.*, (1988) と Davisous *et al.*, (1996) は、貯蔵中の水分含量がパンのかたくなるスピードに影響し、デンプン老化に影響すると報告した。Rogers *et al.*, (1988) は、小麦パンがかたくなるスピードは、水分含量が高い時遅れるとも述べた。一般に結論されるのは、デンプン区分中の水の移動と変化は老化プロセスの重要な要因である (Goesaert *et al.*, 2005)。すでに討論したように、ハイドロコロイドは小麦パン、グルテンフリーパンに広く利用され、これらの食品の構造、口腔内感覚、消費者納得、シェルフライフを改良した。

少量の利用 (<1%, w/w) で、パン容積を増やし、かたさを低下した (Davidou *et al.*, 1996)。水分吸収はハイドロコロイド添加で増加し、この増加の程度は添加ハイドロコロイドの構造に基づく (Rosell *et al.*, 2001; Lazaridou *et al.*, 2007)。ハイドロコロイドの存在は、デンプンの可溶化、糊化、フラグメンテーション、老化に影響する (Fanta and Christianson, 1996)。これらの効果は糊化の性質、ドウレオロジーの性質 (Rojas *et al.*, 1999) とパン老化 (Davidou *et al.*, 1996) に影響する。製パン研究の結果から、パンサンプルの水分含量はハイドロコロイドを含むとコントロールよりも極めて大きく増加する (Friend *et al.*, 1993; Rosell *et al.*, 2001; Guarda *et al.*, 2004; Barcenás and Rosell, 2005)。クラム

のかたさがハイドロコロイドを含むと低下することは、また小麦パン、グルテンフリーパンで報告された (Rosell *et al.*, 2001; Gallagher *et al.*, 2003; Sharadanant and Khan, 2003; Guarda *et al.*, 2004; Barcenas and Rosell, 2005; Lazaridou *et al.*, 2007)。Gallagher *et al.*, (2003) は水 (10 あるいは 20%) をグルテンフリー粉に加えるとパン容積がより高くなり、クラスト、クラムテクスチャのずっと柔らかくなることを観察した。McCarthy *et al.*, (2005) も、グルテンフリーパンの水分含量の増加がクラムのかたさを顕著に低下させる事を観察した。HPMC と水は、クラムグレイン構造で顕著な相互作用を示し、2.2%HPMC と 79% 水分のレベルが最も良好なグルテンフリーパン品質を与えた。

Barcenas and Rosell (2005) は、小麦パンで HPMC の存在がかたさスピードを低下させ、アミロペクチンの老化を遅らせることを観察し、彼らはアミロペクチン老化の低下、パン老化の遅れが HPMC を含むパンの水分含量によるためだろうと結論した。Kobylanski *et al.*, (2004) は、示差走査熱量測定を用いて、ドウ中の水と HPMC レベルがガラス転移温度 (例えばガラス状態からゴム状態への) に大きく影響することを、さらに HPMC-水相互作用がデンプンの糊化開始温度を主にコントロールすることを観察した。

Davidou *et al.*, (1996) によると、ハイドロコロイドはパン中でパンクラムから水分の拡散と損失両方を制限することで、老化レベルに影響する。こうして水分含量とその水移動をコントロールすることが、パン容積とクラムかたさのコントロールにとってキー要因であろう。

### グルテンフリーパンの栄養価の改善

穀物は食物繊維の重要源であり、西欧諸国では含まれる繊維の約 50% がこれである (Nyman *et al.*, 1989)。食物繊維の役割は線維素であり、大部分はずっと健康予防に貢献するものとされて来た。適当量の穀物、果物、野菜を入れた食事は、十分な繊維を与えるだろう。グルテンフ

リー食品には一般に強化されてなく、入っている量も十分ではないために、あるいは精製した粉やデンプンで作られているために、それらは置き換える前のグルテン含有のものと同じの栄養価レベルにはないであろう。そこでセリアック病患者にとって、生きてゆくために必要なグルテンフリー食事が果たして栄養的バランスのとれた食事かどうかを確かめると、特に食物繊維の取り込みについてはまだ不確実性が残る。

Grehn *et al.*, (2002) は、セリアック病の治療し、グルテンフリー食事をしている 49 人の大人に、栄養価と食品の取り込みの調査をした。彼らは正常の食事コントロールグループの人々と比較した時、繊維取り込みの低いことを見出した。同時に Lohiniemi *et al.*, (2000) は、平均繊維消費量が Sweden のセリアック病患者に推薦されるものより低いことを見出した。彼らのセリアック病青年期の研究で、Mariani *et al.*, (1998) は、きっちりしたグルテンフリー食事を守ることは、既に青春期の栄養的なアンバランス食事 (栄養と繊維の食物レベルは低いとわかった) をさらに悪くすると結論した。同様の発見はまた Thompson, (2000) によって示された。

グルテンフリーパンに食物繊維を強化することは、研究者チームで話題となった。研究は高繊維成分の添加がテクスチャ、ゲル化、厚み、乳化、安定化の性質をグルテンフリー食品に与えることを示した (Sharma, 1981; Dreher, 1987)。イヌリンは食物繊維含量をグルテンフリー食品に増加させる成分の 1 つである。イヌリンは  $\beta(2 \rightarrow 1)$ -結合するフラクトースユニット鎖の貯蔵多糖類であり、末端にグルコース分子が来る (Leite-Toneli *et al.*, 2007)。30 万以上の野菜製品に存在する。特にチコリルート (根) (*Cichorium intybus*) は産業に使うのに適している。イヌリンは小腸で分解されず吸収されないが、そのかわり大腸で有用バクテリアで発酵される (Lopez-Molina *et al.*, 2005)。

イヌリンのいろいろな植物から抽出されたものの違いは、重合度の違いによるものであった。

機能的性質でイヌリンは加工食品中広範囲に用いられ、そこではプレバイオテックスの性質に使われている。また、脂肪代謝物として広く食品に用いられている。Silva (1996) は、例えばイヌリンとあるハイドロコロイド間の相互作用に関し報告している。著者はイヌリンとハイドロコロイドはシナージスト効果を示し、システムに顕著な粘度増加を与える。イヌリンを水溶液と混ぜた時、イヌリン粒はゲル状のネットワークを作り、その結果食品中ではクリーム状のテクスチャとスプレッド状の性質を示す。混合物は食品中簡単に应用でき、脂肪 100% にまで置き換える (Lopez-Molina *et al.*, 2005)。非常に僅かだが 2-3 の研究が、イヌリンのベーカリー食品への品質と栄養的性質に関するものがある。最近、Korus *et al.*, (2006) はグルテンフリーパンの品質へのプレバイオテックス範囲 (イヌリン, オリゴ糖シロップ, ながみフリーチコリ粉) の影響を決めた。

これらの著者はさらに 3, 5, 8% 添加レベルを用い、パンを 48 時間貯蔵した。著者らはパン中に 5% イヌリン添加で最も良い食感を得た。5, 8% イヌリン, オリゴ糖シロップ, チコリ粉は 3 日間の貯蔵期間中、老化スピードを低下した。全体的に著者らの結論していることは、プレ

バイオテックス供給で品質の良いグルテンフリーパンを作る事が出来たことだ。使った添加物の中で、パン品質に与える最も意味ある効果は 5% イヌリン添加であり、これがパンのふくらみを増加し、クラムのかたくなるスピードをおとし、感覚レベルを改良した。Gallagher *et al.*, (2004a) の研究は、異なったレベルのイヌリンによるグルテンフリーパンの栄養的価値同様、品質へのインパクトの研究であった。これらの著者らはイヌリン添加がグルテンフリーパン品質を改良するだけでなく、パンの食物繊維が顕著に増える事も述べた。限られた研究から、グルテンフリー食品に存在する栄養的分析に同様に、グルテンフリー食品の食物繊維増加に不可欠であることを調べた。イヌリンは良好な候補であるが、しかしさらなる研究が必要で、グルテンフリー食品中に他の食物繊維源の適当なものの評価が必要である。

### グルテンフリーパン生産

グルテンフリーパンの生産方法は標準の小麦パンの生産方法にくらべ、顕著に異なるものである (図 13.4)。伝統的には小麦ドゥをまぜ、発酵し、分割/成型, 丸め, 最後に焙焼する。殆どのグルテンフリーパンはより高いレ

| (A)  | (B)  |
|--|--|
| Weigh: Flour, Water, Salt, Fat, Yeast, Improvers | Weigh: Gluten-free flours, Water, Salt, Sugar, Hydrocolloid, Yeast |
| ↓  | ↓  |
| Mix and Rest (30-40°C, 80-90%RH, 15min)          | Mix (2 minutes)  |
| ↓  | ↓  |
| divide   | Scale to 500g and place in a pan                                   |
| ↓  | ↓  |
| Mold and pan                                     | Proof (30°C, 85% RH) for 30 minutes                                |
| ↓  | ↓  |
| Proof (30°C, 85% RH)                             | Bake   |
| ↓  | ↓  |
| Bake   | Cool & Package   |
| ↓  |  |
| Cool & Packag                                    |  |

図 13.4 標準小麦パン製造 (A) とグルテンフリーパン開発プロセス (B) の比較

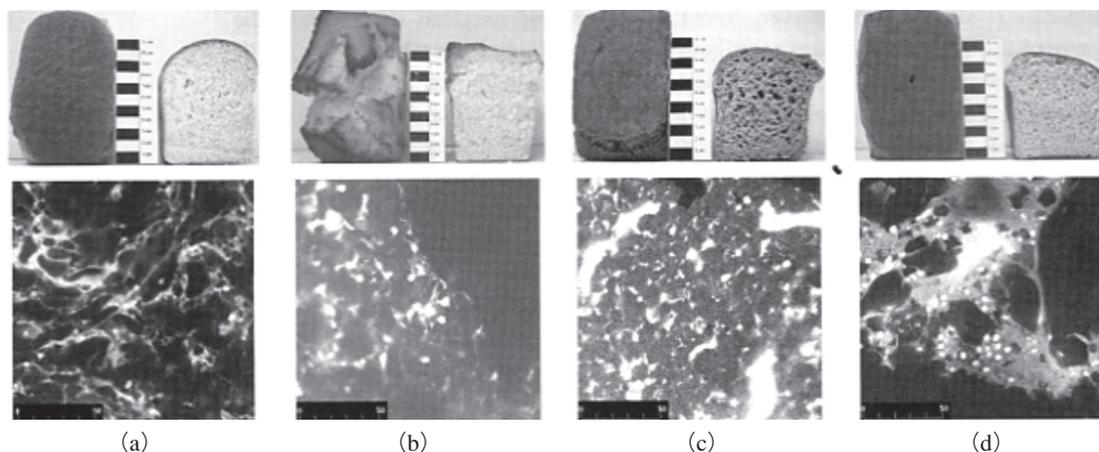


図 13.2 コントロールとしてコムギパン(a)とグルテンフリーパン[市販のグルテンフリー粉によるパン(b)、ミルク無しレシピ(c)、ミルク入りレシピ(d)]。

パン外観と共焦点レーザー走査型顕微鏡構造 (←; 50 $\mu$ m)

ベルの加水，そしてより流動に近い構造である。さらにそれらは攪拌，発酵，ベーキング時間は小麦の物より反対に短い。新しいグルテンフリーパンで高品質のものの作り方が Moore *et al.*, (2004) により示され，攪拌，発酵，ベーキングからなるものである。この方法はグルテンフリーパンをさらにうまく研究し応用している (Moore *et al.*, 2006, 2007a, 2007b ; Moore and Arendt, 2007; Schober *et al.*, 2005; Renzetti *et al.*, 2007)。同じ仕事で，Moore *et al.*, (2004) はグルテンフリーパンに乳成分を入れたもの，入れないものをつくり，小麦パンや小麦デンプンをベースにした市販ミックスのグルテンフリーパンと比較検討している。非乳成分グルテンフリーパンには，トウモロコシデンプン，玄米粉，大豆，そば粉，キサントランガムが使われている。

乳成分の入ったグルテンフリーパンは，玄米粉，スキนมilk粉，全卵，ポテトデンプン，トウモロコシデンプン，大豆粉，キサントランガム，コンニャクガムからなる。市販の非乳パンは高体積であったが，その結果，老化の早いパンであった。全粒穀物のコンビネーションで，水レベルを増やしても特にその老化を遅らせることは出来なかった。しかしながらタンパク質十分量の添加量で品質の保持を改良し，連続相の形成とフィルム様構造を示

した (図 13.2)。この連続相，フィルム様構造は，デンプン老化による変化をマスクすることができ，グルテンフリーパン品質を決める鍵となる。RSM (応答局面法) という技術は有用な技術であり，新しい食品，例えばグルテンフリーパンのようなものを製造するときには有用な技術である。RSM では，成分レベルのコンビネーションの設定あるいはプロセスパラメーター (例えば時間，温度) の組み合わせとその設定ができ，適当な結果 (例えば色調，体積，受け入れ可否) を求めるためにテストされる。それはモデルを作るのにも用いられ，これらのデータは各部分の最大，最小を求めるのに用いられた (例えば加工時の最大条件の選出とか)。RSM は，ある方法で同時にいろいろな多くのパラメーターを変え，しかしながらトライアルの最小数で製造業者に信用できるデータを与える (最小のコストと時間でインプットする)。成功した RSM の応用はいろいろな異なるタイプの小麦パンの生産で報告されている (Lee and Hoseney, 1982; Malcolmson *et al.*, 1993; Clarke *et al.*, 2002; Gallagher *et al.*, 2004a; Clarke *et al.*, 2004)。

Ylimaki *et al.*, (1991) はグルテンフリーパンに RSM を使い，3 種の米粉を用い，(いろいろな粒サイズと米くつき方の調査) 目的を持って

生産とその測定を行った。中間の粒、微細に粉碎した白色米粉、低レベルの HPMC、低レベルの CMC を用いてパンは最も小麦パンに近いものができた。同じ 3 種の米粉が第 2 番目のトライアルに用いられ、グルテンフリーイーストパンが米粉 (80%)、ポテトデンプン (20%) を基本として作られた。訓練したパネリストによる官能試験を使い、RSM により最適 CMC、HPMC と水レベルを見出し、これらの成分と各異なった米粉とのコンビネーションを見出すのに使われた。湿っぽさ、凝集性、フレーバー、色、セル構造に関しては、グルテンフリーパンを中間粒米粉で作ると長粒米粉で作ったものより高度のスタンダードであることがわかった (Ylimaki *et al.*, 1991)。

つづいて Toufeili *et al.*, (1994) は、RSM を応用してメチルセルロース、アラビアガム、卵アルブミンのグルテンフリーフラットパンの官能的性質への影響を調べたが、そのパンは未糊化コーンデンプンとコーン粉をベースにした仕込みで焼いたものである。メチルセルロースと卵アルブミンは、パンの官能要因を改良する大部分の成分であるとわかった。3% アラビアガム、2-4% メチルセルロース、卵アルブミンを用いた時、小麦パンに相当するグルテンフリーパンが作られた。しかしながらパンはレギュラーの小麦パンに比べ 2 日間以上早く老化した。RSM は Demiate *et al.*, (2000) により、キャッサバデンプンのグルテンフリーパン、ピスケット仕込みにも用いられた。もう一つ別には Sanchez *et al.*, (2002) により RSM を用いて、コーンデンプン、キャッサバデンプン、米粉、0-0.5% 大豆粉添加でグルテンフリーパンの改良テクスチャをうまく調べている。最後に Schober *et al.*, (2005) は RSM を用いてソールガムベースグルテンフリーパンへのソールガム雑種の影響を調べた。各ソールガム雑種はグルテンフリーパンの品質に相違を示し、RSM は最も良い仕込み中、ある品種の最もいいパフォーマンスを示した。

結論すると、これまでの研究は明らかに数学

的なモデル化はグルテンフリー食品の最も良いものをつくりのには上等な道具であり、RSM は最低のトライアル量で、最適の加工食品の仕込みづくりができた。

### グルテンフリーパン品質の改良

Arendt *et al.*, (2002) のレビューは、殆どの市販グルテンフリーパン品質が良くないのは老化の素早い開始、乾いたクラムテクスチャと、ひどいオフフレーバーによるためであることを示した。グルテンフリーパンの老化の早いのは、主には高含量の分離デンプンによるためである (粉基本の約 100%)。さらにグルテンが無いため多くの水が使われ、それがクラム硬化傾向とクラストのソフト化の原因である (Gallagher *et al.*, 2004a)。幾つかの研究が進められ、それによるとグルテンフリー穀物の範囲と酵素、タンパク質、ハイドロコロイド、あるいはまた、乳酸菌と他のコンビネーションで進められ、グルテンフリーパンの品質向上に向けられた (Aanchez *et al.*, 2002, 2004; Gallagher *et al.*, 2003, 2004a, 2004b; Moore *et al.*, 2004, 2007a, 2007b; Moore and Arendt 2007; McCarthy *et al.*, 2005; Schober *et al.*, 2005; Renzetti *et al.*, 2007)。

### 酵素

酵素機能の利用はベーキング産業に大きく広がっていて、例えばドウの脱色 (漂白)、ドウの容積、テクスチャあるいはシェルフライフの改良である (Gelinas and Lachance 1995; Sahlstrom and Brathen 1997; Grossman and De Barber 1997; Vemulappali and Hosene 1998; Delcros *et al.*, 1998; Corsetti *et al.*, 2000; Rosell *et al.*, 2001)。酵素は本来の材料中に存在するか、あるいは別の酵素源から添加することもできる。アミラーゼ、プロテアーゼ、ヘミセルラーゼ、リパーゼ、オキシダーゼは、ベーキング製品の品質同様、全てのベーキングプロセス面に影響すると報告されている (Hozova *et al.*, 2002)。今日まで、グルテンフリー食品へのアミラーゼの利用とそのインパクトについては殆どない。

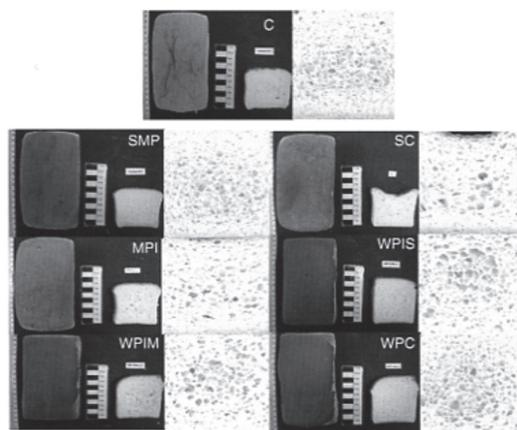


Plate 13.1 低ラクトースミルク粉のグルテンフリーパン品質への影響

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)。

しかしながら Gujral *et al.*, (2003a, 2003b) は、米パンの老化を遅らせるのに *Bacillus* 種 (中間温度域安定の  $\alpha$ -amylase とサイクロデキストリングルコシルトランスフェラーゼ (CGTase)) からの 2 つのデンプン分解酵素の効果について研究した。CGTase の存在は、特にアミロペクチン老化の低下と顕著な抗老化効果を示した。酵素添加による好ましいパン比容積の増加も記録された。そこでこの研究から、アミロース分解酵素はグルテンフリーパンの老化を抑えるのに効果のあることを示した。

トランスグルタミナーゼはペークト産業において比較的新しいツールとして登場した (Deiz Poza, 2002)。アミンの取り込み, クロスリンク, あるいはデアミネーションによってタンパク質を修飾することができる。クロスリンクは, リジン残基の  $\epsilon$ -アミノ基がタンパク質中でアシルレセプターとして機能し  $\epsilon$ - ( $\gamma$ -Glu) lys 結合 (isopeptide bonds) は分子間, 分子内で起こる (Ando *et al.*, 1989)。反応系にプライマリーアミンの無い時, 水分子はアクリルアセプターとして働き, グルタミン残基の脱アミノ反応に進む (Motoki and Kumazawa, 2000)。トランスグ

ルタミナーゼもタンパク質中にプライマリーアミンの取り込みを触媒できる (Folk and Chung, 1973; Folk, 1980)。トランスグルタミナーゼは, いろいろのタンパク質をリンクする力がある; 牛乳カゼインとアルブミン, 卵, 肉動物性タンパク質, 大豆タンパク質, 小麦タンパク質である。酵素はいろいろなものから得る事ができ, 例えば動物組織, 魚, 植物, あるいは微生物である (Kuraishi *et al.*, 1996)。

ベーキング用のトランスグルタミナーゼは微生物培養で得られる。酵素は小麦グルテンを活性化し (Larre *et al.*, 1998, 2000; Bauer *et al.*, 2003) 小麦ベースのクロワッサンの比容積にプラスの効果を示した (Gerrand *et al.*, 2000)。Moore *et al.*, (2006) は, トランスグルタミナーゼ (レベルを変えて) による大豆, スキムミルク, あるいは卵タンパク質のグルテンフリーパンへのインパクトの大きいことを述べた。最も目立った効果はネットワーク形成による容積の低下であった。スキムミルク粉と 10units の酵素の入ったパンは, 最もコンパクトな構造であり (Plate 13.1), 著者らはグルテンフリーパンのネットワーク形成はトランスグルタミナーゼレベルと用いたタンパク質のタイプによるもので有ると結論した。Renzetti *et al.*, (2007) は, グルテンフリー穀物の広さへのトランスグルタミナーゼのインパクトの大きさについて評価している。

顕著な増加が 10 ユニットのトランスグルタミナーゼが用いられたときに偽穀物のソバの性質や玄米粉バターで観察された。出来たソバや玄米粉パンは, 全体的な肉眼で見た様相と同様ベーキング特性の改良を示した。3次元 CLSM (共焦点走査型レーザー顕微鏡) 画像精緻図は, トランスグルタミナーゼ作用でタンパク質複合体形成が起こっていることを確定した。しかしながらトランスグルタミナーゼはトウモロコシ粉にはネガティブの効果を示し, 様相はバターの弾力性の性質を悪くする。にもかかわらず, 結果としてのパンははっきりした改良効果を示し比容積の増加, クラムかたさと

チューイング性の低下を示した。

トランスグルタミナーゼの効果はオート、ソールガム、あるいはテフのパンでは認められなかった。著者らはグルタミナーゼがグルテンフリー粉に働いて、ネットワーク形成を進め、製パン性を改良する事ができたと結論した。しかしながらタンパク質源が酵素によるインパクトを決める鍵である。

### サワードウとグルテンフリーパン品質改良とその役割

ここではサワードウ利用が、グルテンフリーパンの品質をあげる興味深い変法であることを示す。サワードウ添加は、グルテン含有パンの品質改良を十分進めた方法である。パン容積改良、クラム構造改良 (Corsetti *et al.*, 2000; Clarke *et al.*, 2002; Crowley *et al.*, 2002), フレーバー (Thiele *et al.*, 2002), 栄養価 (Salovaara and Coransson 1983; Larsson and Sandberg 1991; Liljeberg and Bjorck 1994; Liljeberg *et al.*, 1995), およびモールドフリー (カビなし) シェルフライフ (Lavermicocca *et al.*, 2000, 2003; Magnusson and Schnurer 2001; Dal Bello *et al.*, 2006) をふくむポジティブな効果に関して大きなコンセンサス (同意) がある。サワードウの添加でグルテンフリーパン製造のフレーバー改良に、特に興味深い。パンフレーバーは、スターター培養のタイプによって影響を受け、特異的なフレーバーは発酵中に生じる有機酸、アミノ酸によって得られる (Barber *et al.*, 1992)。ガス保持能は主に粉の膨潤力に影響されるが、しかしデンプン粒は相対的に水に不溶で、冷水ではほんの僅かに水と水和するだけである。サワードウ発酵で粉に酸性化が起り、ある意味でグルテン機能が置き換わり、そして多糖類 (ライ麦中のペントザン) の膨潤の性質を強める。この性質はグルテンフリーパン構造に意味のあるものであろう。

サワードウのグルテンフリーパン品質への影響は、近年研究された (Moore *et al.*, 2007a)。発酵の間、タンパク質の分解が起こるが、この

プロセスはグルテン含有サワードウよりずっと不明である。20% サワードウの取り込みは、グルテン含有パンの最終品質への顕著な効果を示した。しかしながらグルテンフリーサワードウでは、20% レベルでグルテンフリーバターに取り込まれても、構造には全く顕著な違いは認められなかった。だが老化の開始は遅れた。顕著なこととして Moore *et al.*, (2007b) は、サワードウの添加はグルテンフリーパンの腐敗菌の成長を効果的に遅らせることができ、それによってこれらのシェルフライフを増加させたこと最近報告した。高品質グルテンフリーパンの製造にサワードウを用いる研究はまだ未熟の段階であるが、これまでの利用できるデータはサワードウがグルテンフリーパンの品質 (例えばフレーバー、シェルフライフ) をあげる魅力的な道具であることを示している。

### 結論

セリアック病患者用のくさび石となるその治療法は、長寿食事としてグルテン入り食品を除去した食事である。しかしながらグルテンはパン構造をつくるタンパク質として不可欠で、多くのベーキング食品の外観、クラム構造、消費者の納得には必要なものである。そこでグルテンフリー食品の分野での食品科学者、およびベーカリーにとり最大の挑戦は、高品質のグルテンフリーパンを作ることであろう。大きなマーケットリサーチの示すところは、最近のマーケットの大部分のパンは非常に貧弱な品質であるということである。小麦パンでは、グルテンがこのような広い範囲の機能を示すため、他の一成分だけで小麦粉を置き換えることはできない。もしグルテンの粘弾性性質を模倣できる、ある範囲の粉と重合化物質がグルテンフリー仕込み中に入らば、良質のグルテンフリーパンを作ることができる。グルテンフリー粉の使用範囲には、丁度種類よりもっと多くのグルテンフリー粉を混ぜる方が、良い官能性で良いテクスチャーのパンを作るのに推薦された。グルテンフリーパンの全体的な品質を

改良するには、グルテンフリー仕込み中、ある%のデンプン量の添加が確実に必要である。もともと米、ポテト、タピオカからとられたデンプンは、小麦デンプンよりグルテンフリーデンプンであり、この目的のために用いられるべきである。

ハイドロコロイドはある程度グルテンの粘弾性を模倣することが出来るから、グルテンフリーパン製造には不可欠な成分である。これまで行われてきた研究から、キサンタンガム、HPMCはグルテンフリーパン仕込みには最も都合のよいハイドロコロイドであろうが、グルテンフリーシステム中、これらあるいは他のハイドロコロイドの応用研究で最も良い物を探す研究がもっと必要である。タンパク質をベースにした成分もグルテンフリーパンの改良に不可欠であり、その最も顕著なものは恐らく乳基本成分であろう；しかしながらその中でも不可欠なことは唯一低ラクトースの乳成分であるこ

とである。最も大切な成分の1つは、どんなグルテンフリー仕込み中でもそれは水であり、最も良い結果を得るため、どんな仕込みにも最も適当な水—レベル量が必要不可欠である。最近、グルテンフリーパンのテクスチャ改良研究に、酵素の利用に焦点が注がれている。他の酵素の中でも、トランスグルタミナーゼはグルテンフリーパンのテクスチャ改良を示したが、原材料に対する依存性への考慮を示した。乳酸バクテリア/グルテンフリーサワードウもグルテンフリーパン品質の改良の一つの可能性であり、特にその官能性の改良の点である。たとえグルテンフリー食品開発研究が未だ未熟であっても、研究者達はいまのマーケットのものより優れたものをつくることができ、そしてセリアック病の患者はまもなくそれらを店で利用することが出来るであろう。

## 文 献

1. Ahlborn, G. J., Pike, O. A., Hendrix, S. B., Hess, W. H., and Huber, C. S. (2005). Sensory, mechanical, and microscopic evaluation of staling in low-protein and gluten-free bread. *Cereal Chem.* **83**, 328-335.
2. Albert, S. and Mittal, G. S. (2002). Comparative evaluation of edible coatings to reduce the uptake in a deep fried cereal product. *Food Res. Int.* **35**, 445-458.
3. Ando, H., Adachi, M., Umeda, K. *et al.* (1989). Purification and Characteristics of novel transglutaminase derived from microorganism. *Agric. Biol. Chem.* **53**, 2613-2617.
4. Arendt, E. K., O'Brien, C. M., Schober, T. J., Gallagher, E., and Gormley, T. R. (2002). Development of gluten-free cereal products. *Farm Food* 21-27.
5. Armero, E. and Collar, C. (1996a). Anti-staling additives, flour type and sourdough process effects on functionality of wheat doughs. *J. Food Sci.* **61**, 299-303.
6. Armero, E. and Collar, C. (1996b). Anti-staling additive effects on fresh wheat bread quality. *Food Sci. Technol. Int.* **2**, 323-333.
7. Barber, B., Ortolá, C., Barber, S., and Fernández, F. (1992). Storage of packaged hite bread. III. Effects of sour dough and addition of acids on bread characteristics. *Z Lebensm Untersuch Forsch* **149**, 442-449.
8. Barcenás, M. E. and Rosell, C. M. (2006). Different approach for improving the quality and extending the shelf-life of the partially baked bread: low temperature and HPMC addition. *J. Food Eng.* **72**, 92-99.
9. Barcenás, M. E. and Rosell, C. M. (2005). Effect of HPMC addition on the microstructure, quality and aging of wheat bread. *Food Hydrocolloids* **19**, 1037-1043.
10. Barcenás, M. E., Benedito, C., and Rosell, C. M. (2004). Use of hydrocolloids as bread improvers in interrupted baking process with frozen storage. *Food Hydrocolloids* **19**, 769-774.
11. Bauer, N., Koehler, P., Wieser, H., and Schieberle, P. (2003). Studies on the effects of microbial transglutaminase on gluten proteins of wheat. *Recent Adv. Enzymes Grain Process.* 107-113.

12. Belitz, H. D. and Grosch, W. (1987). Food Chemistry. Berlin: Springer Verlag, pp. 379-388; 395-396; 403-412; 536-538.
13. Bell, D. A. (1990). Methylcellulose as a structure enhancer in bread baking. *Cereal Food World* **35**, 1001-1006.
14. BeMiller, J. N. and Whistler, R. L. (1996). Carbohydrates. In: Fennema, O. R. ed. Food Chemistry, 3rd edn. New York: Marcel Dekker, pp. 158-223.
15. Biliaderis, C. G. (1998). Structure and phase transition of starch polymers. In: Walker, R. H. ed. Polysaccharide Association of Structures in Foods. New York: Marcel Dekker, New York, pp. 57-168.
16. Biliaderis, C. G., Arvanitoyannis, T. S., Ijydorczyk, M. S., and Prokopowich, D. J. (1997). Effect of hydrocolloids on gelatinization and structure formation in concentrated waxy maize and wheat starch gels. *Starch/Staerke* **49**, 278-283.
17. Biliaderis, C. G. (1992). Characterization of starch networks by small strain dynamic rheometry. In: Alexander, R. J. and Zobel, H. F. eds. Developments in Carbohydrate Chemistry. St. Paul, MN: American Association of Cereal Chemists, pp. 87-135.
18. Bloksma, A. W. (1990). Dough structure, dough rheology, and baking quality. *Cereal Foods World* **35**, 237-243.
19. Bloksma, A. H. and Bushuk, W. (1988). Rheology and chemistry of dough. In: Pomeranz, Y. ed. Wheat, Chemistry and Technology, Vol. II, 3rd edn. St. Paul, MN: American Association of Cereal Chemists, pp. 131-217.
20. Brouns, F. (2002). Soya isoflavones: a new and promising ingredient for the health foods sector. *Food Res. Int.* **35**, 187-193.
21. Clarke, C. I., Schober, T. J., Dockery, P., O'Sullivan, K., and Arendt, E. K. (2004). Wheat sourdough fermentation: Effects of time and acidification on fundamental rheological properties. *Cereal Chem.* **81**, 409-417.
22. Clarke, C. I., Schober, T. J., and Arendt, E. K. (2002). Effect of single strain and traditional mixed strain starter cultures on rheological properties of wheat dough and on bread quality. *Cereal Chem.* **79**, 640-647.
23. Cocup, R. O. and Sanderson, W. B. (1987). Functionality of dairy ingredients in bakery products. *Food Technol.* **41**, 86-90.
24. Codex Alimentarius Commission (2003). Draft revised standard for gluten free foods. Report of the Joint FAO/WHO Food Standards Programme Codex Alimentarius Commission, Twenty-fifth Session. Paragraphs 9 and 10 Rome.
25. Collar, C., Martinez, J. C., and Rosell, C. M. (2001). Lipid binding of fresh and stored formulated wheat breads. Relationship with dough and bread technological performance. *Food Sci. Technol. Int.* **7**, 501-510.
26. Corsetti, A., Gobetti, M., De Marco, B. *et al.* (2000). Combined effects of sourdough lactic acid bacteria and additives on bread firmness and staling. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 3044-3051.
27. Crowley, P., Schober, T. J., Clarke, C. I., and Arendt, E. K. (2002). The effect of storage time on textural and crumb grain characteristics of sourdough wheat bread. *Eur. Food Res. Technol.* **214**, 489-496.
28. Dal Bello, F., Clarke, C. I., Ryan, L. A. M. *et al.* (2006). Improvement of the quality and shelf life of wheat bread by using the antifungal strain *Lactobacillus plantarum* FST 1. *J. Cereal Sci.* **45**, 309-318.
29. Damodaran, S. (1996). Amino acids, peptides, and proteins. In: Fennema, O. R. ed. Food Chemistry, 3rd edn. New York: Marcel Dekker, pp. 321-429.
30. Davidou, S., Le Meste, M., Debever, E., and Bekaert, D. (1996). A contribution to the study of staling of white bread: effect of water and hydrocolloid. *Food Hydrocolloids* **10**, 375-383.
31. Delcros, J. F., Rakotozafy, L., Boussard, A. (1998). Effect of mixing conditions on the behaviour of lipoxygenase, peroxidase, and catalase in wheat flour. *Cereal Chem.* **75**, 85-93.
32. Demiate, I. M., Dupuy, N., Huvenne, J. P., Cereda, M. P., and Wosiacki, G. (2000). Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure by FTIR spectroscopy. *Carbohydr. Polym.* **42**, 149-158.
33. Diez Poza, O. (2002). Transglutaminase in baking applications. *Cereal Foods World* **47**, 93-95.
34. Don, C., Lichtendonk, W. J. Plijter, J. J., and Hamer, R. J. (2003a). Glutenin macropolymer: a gel formed by glutenin particles. *J. Cereal Sci.* **37**, 1-7.
35. Don, C., Lichtendonk, W. J. Plijter, J. J., and Hamer, R. J. (2003b). Understanding the link between GMP and dough: from glutenin particles in flour towards developed dough. *J. Cereal Sci.* **38**, 157-165.
36. Dreher, M. L. (1987). Handbook of Dietary Fiber: An Applied Approach. New York: Marcel Dekker.

37. Eliasson, A. -C. and Larsson, K. (1993). *Cereals in Breadmaking: A Molecular Colloidal Approach*. New York: Marcel Dekker.
38. Eliasson, A. -C. and Gudmundsson, M. (2006). Starch: physicochemical and functional aspects. In: Eliasson, A. C. ed. *Carbohydrates in Foods*. Boca Raton, FL: Taylor and Francis, pp. 391-470.
39. Every, D., Gerrard, J. A., Gilpin, M. J., Ross, M., and Newberry, M. P. (1998). Staling in starch bread; the effect of gluten additions on specific loaf volume and firming rates. *Starch/Starke* **50**, 443-446.
40. Fanta, G. F. and Christianson, D. D. (1996). Starch-hydrocolloid composites prepared by steam jet cooking. *Food Hydrocolloids* **10**, 173-178.
41. Fernández-Rivas, M. and Ballmer-Weber, B. (2007). Food allergy: current diagnosis and management. In: Mills, C., Wichers, H., and Hoffmann-Sommergruber, K. eds. *Managing Allergens in Food*. Woodhead Publish, *Food Sci. Technol. Nutr.* **1**, 3-28.
42. Folk, J. E. (1980). Transglutaminases. *Annu. Rev. Biochem.* **49**, 517-531.
43. Folk, J. E. and Chung, I. S. (1973). In: Meister, A. ed. *Advances in Enzymology*, New York: John Wiley and Sons, p.109.
44. Forde, C. G., and Delahunty, C. M. (2004). Understanding the role cross-modal sensory Interactions play in food acceptability in younger and older consumers. *Food Qual. Pref.* **15**, 715-727.
45. Friend, C. P., Waniska, R. D., and Rooney, L. W. (1993). Effects of hydrocolloids on processing and qualities of wheat tortillas. *Cereal Chem.* **70**, 252-256.
46. Gallagher, E., Gormley, T. R., and Arendt, E. K. (2004a). Crust and crumb characteristics of gluten-free breads. *J. Food Eng.* **56**, 153-161.
47. Gallagher, E., Gormley, T. R., and Arendt, E. K. (2004b). Recent advances in the formulation of gluten-free cereal-based products. *Trends Food Sci. Technol.* **15**, 143-152.
48. Gallagher, E., Kunkel, A., Gormley, T. R., and Arendt, E. K. (2003). The effect of dairy and rice powder addition on loaf and crumb characteristics, and on shelf life (intermediate and long term) of gluten-free breads stored in a modified atmosphere. *Eur. J. Food Res.* **218**, 44-48.
49. Gelinas, P. and Lachance, O. (1995). Development of fermented dairy ingredients as flavour enhancers for bread. *Cereal Chem.* **72**, 17-21.
50. Gerrard, J. A., Newberry, M. P., Ross, M., Wilson, A. J., Fayle, S. E., and Kavale, S. (2000). Pastry lift and croissant volume as affected by microbial transglutaminase. *J. Food Sci.* **65**, 312-314.
51. Goesaert, H., Brijs, K., Veraverbeke, W. S., Courtin, C. H., Gebruers, K., and Delcour, J. A. (2005). Wheat flour constituents: how they impact bread quality, and how to impact their functionality. *Trends Food Sci. Technol.* **16**, 12-30.
52. Gray, J. A. and BeMiller, J. N. (2003). Bread staling: molecular basis and control. *Rev. Food Sci. Safety* **2**, 1-20.
53. Grehn, S., Fridell, K., Lilliecreutz, M., and Hallert, C. (2002). Dietary habits of Swedish adult celiac patients treated by a gluten-free diet for 10 years. *Scand. J. Nutr.* **45**, 178-182.
54. Grossman, M. V. and De Barber, B. C. (1997). Bread staling. Simultaneous effect of bacterial alpha-amylase and emulsifier on firmness and pasting properties of bread crumbs. *Arch. Latinoam. Nutr.* **47**, 229-233.
55. Guarda, A., Rosell, C. M., Benedito, C., and Galotto, M. J. (2004). Different hydrocolloids as bread improvers and antistaling agents. *Food Hydrocolloids* **18**, 241-247.
56. Gujral, H. S. and Rosell, M. C. (2004). Improvement of the breadmaking quality of rice flour by glucose oxidase. *Food Res. Int.* **37**, 75-81.
57. Gujral, H. S., Haros, M., and Rosell, C. M. (2003a). Starch hydrolysing enzymes for retarding the staling for rice bread. *Cereal Chem.* **80**, 750-754.
58. Gujral, H. S., Guardiola, I., Carbonell, J. V., and Rosell, C. A. (2003b). Effect of cyclodextrinase on dough rheology and bread quality from rice flour. *J. Agric. Food Chem.* **51**, 3814-3818.
59. Gurkin, S. (2002). Hydrocolloids — Ingredients that add flexibility to tortilla processing. *Cereal Foods World* **47**, 41-43.
60. Haque, A. and Morris, E. R. (1994). Combined use of ispaghula and HPMC to replace or augment gluten in breadmaking. *Food Res. Int.* **27**, 379-393.
61. Hoseney, R. C. (1994). *Principles of Cereal Science and Technology*, 2nd edn. St. Paul, MN: American

- Association of Cereal Chemists, pp. 40, 147-148, 194-195, 197, 342-343.
62. Hosoney, R. C. and Rogers, D. E. (1990). The formation and properties of wheat flour dough. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **29**, 73-93.
  63. Hozová, B., Jančovičová, J., Dodok, L., Buchtová, V., and Starch, L. (2002). Use of transglutaminase for improvement of quality of pastry produced by frozen-dough technology. *Czech. J. Food Sci.* **20**, 215-222.
  64. Kuraishi, C., Sakamoto, J., and Soeda, T. (1996). The usefulness of transglutaminase for food processing. *Biotechnology for Improved Foods and Flavours*, pp. 29-38.
  65. Larré, C., Denery-Papini, S., Popineau, Y., Deshayes, G., Desserme, C., and Lefebvre, J. (2000). Biochemical analysis and rheological properties of gluten modified by transglutaminase. *Cereal Chem.* **77**, 121-127.
  66. Larré, C., Deshayes, G., Lefebvre, J., and Popineau, Y. (1998). Hydrated gluten modified by transglutaminase. *Nahrung* **42**, 155-157.
  67. Larsson, H. and Eliasson, A-C. (1997). Influence of the starch granule surface on the rheological behaviour of wheat flour dough. *J. Texture Studies* **28**, 487-501.
  68. Larsson, M. and Sandberg, A. S. (1991). Phytate reduction in bread containing oat flour, oat bran or rye bran. *J. Cereal Sci.* **14**, 141-149.
  69. Lasztity, R. (1995). *The Chemistry of Cereal Proteins*, 2nd edn. Boca Raton, FL: CRC Press.
  70. Lavermicocca, P., Valerio, F., and Visconti, A. (2003). Antifungal activity of henyllactic acid against moulds isolated from bakery products. *Appl. Environ. Microbiol.* **69**, 634-640.
  71. Lavermicoca, P., Valerio, F., Evidente, A., Lazzarori, S., Corsetti, A., and Gobetti, M. (2000). Purification and characterization of novel antifungal compounds from the sourdough *Lactobacillus plantarum* strain 21B. *Appl. Environ. Microbiol.* **66**, 4084-4090.
  72. Lazaridou, A., Duta, D., Papageorgiou, M., Belc, N., and Biliaderis, C. G. (2007). Effects of hydrocolloids on dough rheology and bread quality parameters in gluten-free formulations. *J. food Eng.* **79**, 1033-1047.
  73. Lee, C. C. and Hosoney, R. C. (1982). Optimization of the fat-emulsifier system and the gum-egg white-water system for a laboratory scale single stage cake mix. *Cereal Chem.* **59**, 392-352.
  74. Lee, M. H., Beak, M. H., Cha, D. S., Park, H. J., and Lim, S. T. (2002). Freeze-Thaw stabilization of sweet potato starch gel by polysaccharide gum. *Food Hydrocolloids* **16**, 345-352.
  75. Leite-Toneli, J. T. C., Mürr, F. E. X., Martinelli, P., Dal Fabbro, I. M., and Park, K. J. (2007). Optimization of a physical concentration process for inulin. *J. Food Eng.* **80**, 832-838.
  76. Liljeberg, H. G. M., Lönner, C. H., and Björck, I. M. E. (1995). Sourdough fermentation of addition of organic acids or corresponding salts to bread improves nutritional properties of starch in healthy humans. *J. Nutr.* **125**, 1503-1511.
  77. Liljeberg, H. and Björck, I. (1994). Bioavailability of starch in bread products. Postprandial glucose and insulin responses in healthy subjects and in vitro resistant starch content. *Eur. J. Clin. Nutr.* **48**, 151-163.
  78. Lindsay, M. P. and Skerritt, J. H. (1999). The glutenin macropolymer of wheat flour doughs: structure-function perspective. *Trends Food Sci. Technol.* **10**, 247-253.
  79. Lohniemi, S., Maki, M., Kaukinen, K., Laippala, P., and Collin, P. (2000). Gastrointestinal symptoms rating scale in coeliac patients on wheat starch-based gluten-free diets. *Scand. J. Gastroenterol.* **35**, 947-949.
  80. Lopez-Molina, D., Navarro-Martinez, M. D., Melgajeo, F. R., Hiner, A. N. P., Chazarro, S., and Rodriguez-Lopez, J. N. (2005). Molecular properties and prebiotic effect of inulin obtained from artichoke (*Cyanar scolymus* L.). *Phytochemistry* **66**, 1476-1484.
  81. Maache-Rezzoug, Z., Bouvier, J.-M., Allaf, K., and Patras, C. (1998). Effect of principal ingredients on rheological behaviour of biscuit dough and on quality of biscuits. *J. food Eng.* **35**, 23-42.
  82. MacRitchie, F. (1980). Studies of gluten protein from wheat flours. *Cereal Foods World* **25**, 382-385.
  83. MacRitchie, F. (1987). Evaluation of contributions from wheat protein fractions to dough mixing and breadmaking. *J. Cereal Sci.* **6**, 257-238.
  84. Magnusson, J. and Schnürer, J. (2001). *Lactobacillus coryniformis* subsp. *Coryniformis* strain Si3 produces a broad-spectrum proteinaceous antifungal compound. *Appl. Environ. Microbiol.* **67**, 1-5.
  85. Malcolmson, L. J., Matsuo, R. R., and Balshaw, R. (1993). Textural optimisation of spaghetti using response surface methodology: effects of drying temperature and durum protein level. *Cereal Chem.* **70**, 417-423.

86. Mannie, E. and Asp, E. H. (1999). Dairy ingredients in baking. *Cereal Foods World* **44**, 143-146.
87. Mariani, P., Grazia, V. M., Montouri, M. *et al.* (1998). The gluten-free diet: a nutritional risk factor for adolescents with coeliac disease. *J. Pediatr. Gastroenterol. Nutr.* **27**, 519-523.
88. McCarthy, D. F., Gallagher, E., Gormley, T. R., Schober, T. J., and Arendt, E. K. (2005). Application of response surface methodology in the development of gluten-free bread. *Cereal Chem.* **82**, 609-615.
89. Mettler, E. and Seibel, W. (1995). Optimizing of rye bread recipes containing monodiglycerides, guar gum, and carboxymethylcellulose using a maturograph and an oven rise recorder. *Cereal Chem.* **72**, 109-155.
90. Miles, M. J., Morris, V. J., Orford, P. D., and Rinr, S. G. (1985). The role of amylase and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydr. Res.* **135**, 271-281.
91. Mine, Y. (2002). Recent advances in egg protein functionality in the food system. *World's Poultry Sci. J.* **58**, 31-39.
92. Moon, M. H. and Giddings, J. C. (1993). Radid separation and measurement of particle size distribution of starch granules by sedimentation/steric Field-flow fractionation. *J. food Sci* **58**, 1166-1171.
93. Moore, M. M., Schober, T. J., Juga, B. *et al.* (2007a). Effect of lactic acid bacteria on the properties of glute-free sourdoughs, batters and quality and ultrastructure of glute-free bread. *Cereal Chem.* **84**, 357-364.
94. Moore, M. M., Dal Bello, F., and Arendt, E. K. (2007b). Sourdough fermented by *Lactobacillus plantarum* FST 1.7 improves the quality and shelf life of gluten-free bread. *Eur Food Res. J.* Online.
95. Moore, M. M. and Arendt, E. K. (2007). Fundamental study on gluten-free flours and their potential use in bread systems. Paper read at Cereal and Europe Spring Meeting, Montpellier, France.
96. Moore, M. M., Heinbockel, M., Dockery, P., Ulmer, H. M., and Arendt, E. K. (2006). Network formation in gluten-free bread with the application of transglutaminase. *Cereal Chem.* **83**, 28-36.
97. Moore, M. M., Schober, T. J., Dockery, P., and Arendt, E. K. (2004). Textural comparison of gluten-free and wheat based doughs, batters and breads. *Cereal Chem.* **81**, 567-575.
98. Morris, V. J. (1994). Starch gelation and retrogradation. *Trends Food Sci. Technol.* **1**, 2-6
99. Motoki, M. and Kumazawa, Y. (2000). Recent research trends in transglutaminase technology for food processing. *Food Sci. Technol. Res.* **6**, 151-160.
100. Murray, J. A. (1999). The widening spectrum of celiac disease. *Am. J. Clin. Nutr.* **69**, 354-363.
101. Nunes. M. H. B., Moore, M. M., and Arendt, E. K.(2007). Fundamental studies on the impact of emulsifiers and dough improvers on gluten-free bread quality. Paper read at Young Cereal Scientist workshop, Montpellier, France.
102. Nyman, M. I., Björck, I., Siljeström, M., and Asp, N. G. (1989). Dietary fibre in cereals-composition, fermentation and effect of processing. In: Proceedings from an International Symposium on Cereal Science and Technology, Lund University, pp. 40-54.
103. Ortolani, C. and Pastorello, E. A. (1997). Symptoms of food allergy and food intolerance. In: Study of Nutritional Factors in food Allergies and Food Intolerance. Luxembourg: CEC, pp. 26-45.
104. Ottenhof, M.-A. and Farhat, I. A. (2004). The effect of gluten on the retrogradation of wheat starch. *J. Cereal Sci.* **40**, 269-274.
105. Parker, R. and Ring, S. G. (2001). Aspects of the physical chemistry of starch. *J. Cereal Sci.* **34**, 1-17.
106. Pomeranz, Y. (1988). Composition and functionality of wheat flour components. In:Pomeranz, Y. ed. *Wheat Chemistry and Technology II*,3rd edn. St. Paul, MN: American Association of Cereal Chemists, pp. 219-370.
107. Renzetti, S., Dal Bello, F., and Arendt, E. K. (2007). Impact of trasglutaminase on the microstructure, fundamental rheology and baking characteristics of batters and breads made from different glute-free flours. *J. Cereal Sci.* (in press).
108. Roger, D. E., Zeleznak, K. L., Lai, C. S., and Hosoney, R. C. (1988). Effect of native lipid, shortening, and bread moisture on bread firming. *Cereal Chem.* **65**, 398-401.
109. Rojas, J. A., Rosell, C. M., and Benedito de Barber, C. (1999). Pasting properties of different flour-hydrocolloid systems. *Food Hydrocolloids* **13**, 27-33.
110. Rosell, C. M., Haros, M., Escriva, C., and Benedito De Barber, C. (2001). Experimental approach to optimise the use of alpha-amylases in breadmaking. *J. Agric. Food Chem.* **49**, 2973-2977.
111. Sahlström, S. and Brathen, E. (1997). Effects of enzyme preparations for baking, mixing time and resting time on bread quality and bread staling. *Food chem.* **58**, 75-80.

112. Salovaara, H. and Göransson, M. (1983). Nedbrytning av fytynsyra vid franställning av surt och osyrat råggbröd. *Näringsforskning* **27**, 97-101.
113. Sanchez, H. D., Osella, C. A., and de la Torre, M. A. G. (2002). Optimisation of gluten-free bread prepared from cornstarch, rice flour and cassava starch. *J. food Sci.* **67**, 416-419.
114. Sanchez, H. D., Osella, C. A., and de la Torre, M. A. G. (2004). Use of response surface methodology to optimize gluten-free bread fortified with soy flour and dry milk. *Int. J. Food. Sci. Technol.* **10**, 5-9.
115. Schober, J. T., Messerschmidt, M., Bean, S. R., Park, S. H., and Arendt, E. K. (2005). Gluten-free bread from sorghum: quality differences among hybrids. *Cereal Chem.* **82**, 394-404.
116. Sharadanant, R. and Khan, K. (2003). Effect of hydrophilic gums on the quality of frozen dough: II Bread characteristics. *Cereal Chem.* **80**, 773-780.
118. Sharma, S. C. (1981). Gums and hydrocolloids in oil-water emulsion. *Food Technol.* **35**, 59-67.
119. Shewry, P. R. and Halford, N. G. (2002). Cereal seed storage proteins: Structures, properties and role in grain utilization. *J. Exp. Bot.* **53**, 947-958.
120. Silva, R. F. (1996). Use of inulin as a natural texture modifier. *Cereal Foods World* **41**, 792-795.
121. Sivaramakrishnan, P. H., Senge, B., and Chattopadhyay, K. P. (2004). Rheological properties of rice dough for making rice bread. *J. Food Eng.* **62**, 37-45.
122. Tester, R. F. and Debon, S. J. J. (2000). Annealing of starch-a review. *Int. J. Biol. Macromol.* **27**, 1-12.
123. Thiele, C., Gänzle, M. G., and Vogel, R. F. (2002). Contribution of sourdough lactobacilli, yeast and cereal enzymes to the generation of amino acids in dough relevant for bread flavour. *Cereal Chem.* **79**, 45-51.
124. Thompson, T. (2000). Folate, iron and dietary fibre contents of the gluten-free diet. *J. Am. Diet. Assoc.* **1000**, 1389-1396.
125. Tolstoguzov, V. (1997). Thermodynamic aspects of dough formation and functionality. *Food Hydrocolloids* **11**, 181-193.
126. Toufeili, I., Dagher, S., Shadarevian, S., Noureddine, A., Sarakbi, M., and Farran, T. M. (1994). Formulation of gluten-free pocket-type flat breads: Optimization of methylcellulose, gum arabic, and egg albumen levels by response surface methodology. *Cereal Chem.* **71**, 594-601.
127. Vemulappali, V. and Hoseney, R. C. (1998). Glucose oxidase effects on gluten and water solubles. *Cereal Chem.* **75**, 859-862.
128. Veraverbeke, W. S. and Delcour, J. A. (2002). Wheat protein composition and properties of wheat glutenin in relation to breadmaking functionality. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **42**, 179-208.
129. Wagner, M. J., Lucas, T., Le Ray, D., and Trystram, G. (2007). Water transport in bread during baking. *J. Food Eng.* **78**, 1167-1173.
130. Wang, L., Miller, R. A., and Hoseney, R. C. (1998). Effects of (1 → 3) (1 → 4) → β-D-glucan of wheat flours on breadmaking. *Cereal Chem.* **75**, 629-633.
131. Ward, F. M. and Andon, S. A. (2002). Hydrocolloids as film formers, adhesives and gelling agents for bakery and cereal products. *Cereal Food World* **47**, 52-55.
132. Williams, P. A and Phillips, A eds. Handbook of Hydrocolloids. Cambridge: Woodhead Publishing, pp. 1-19.
133. Xu, J., Bietz, J. A., and Carriere, C. J. (2007). Viscoelastic properties of wheat gliadin and glutenin suspensions. *Food Chem.* **101**, 1025-1030.
134. Ylimaki, G., Hawrysh, Z. J., Hardin, R. T., and Thomson, A. B. R. (1991). Response surface methodology in the development of rice flour yeast breads: Sensory evaluation. *J. food Sci.* **5**, 751-759.
135. Zobel, H. E. and Kulp, K. (1996). The staling mechanisms. In: Baked Goods Freshness: Technology Evaluation, and Inhibition of Staling. New York: Marcel Dekker, pp. 1-64.

連絡先：瀬口 正晴 (Masaharu Seguchi)  
Email: :gr228587@wf7.so-net.ne.jp