

新解説

グルテンフリー食品へのハイドロコロイドの利用

瀬口 正晴 (SEGUCHI Masaharu)^{1, 2}

竹内 美貴 (TAKEUCHI Miki)³ 中村 智英子 (NAKAMURA Chieko)³

Key Words : グルテンフリー ハイドロコロイド

本論文「新解説グルテンフリー食品へのハイドロコロイドの利用」は、“Gluten-Free Cereal Products and Beverages” (Edited by E. K. Arendt and F. D. Bello) 2008 by Academic Press (ELSEVIER) の第9章 Hydrocolloids by J. N. BeMiller を翻訳し紹介するものである。

紹介

食品ガムとしても知られるハイドロコロイドに関するこの章は、ハイドロコロイドの性質を述べることにはなるが、グルテンおよびその成分タンパク質（グリアジン、グルテニン）の性質の試験や、ある種のハイドロコロイド、あるいはハイドロコロイド混合物のどんな性質がグルテンの機能に近いのかを説明するものではなく、また、グルテンフリー食品を調製するのにどのようにハイドロコロイドを用いればよいかを述べるものではない。

この章で述べるのは、あるハイドロコロイドのネットワーク形成、フィルム形成、肥厚、水分保持能の機能で、グルテンフリー食品形成に有用なものであることを述べる。

ハイドロコロイドを詳細にカバーした文献は、BeMiller (2007) (簡単な概略), Whistler and BeMiller (1993), Stephen (1995), Imeson (1997), Walter (1998), Dumitriu (1998), Phillips and Williams (2000), Hoefler (2004) (もっと広い説明) に記述されている。

ハイドロコロイドを分類する1つの方法とは、その物質がゲルを作るか作らないか（すべてのハイドロコロイドはレベルは異なるが、水と結合し保持し、

そして全て粘性のある水システムとなる）ということである。グリアジン、グルテニン、およびハイドロコロイドはすべて生体高分子である。グリアジン、グルテニンはタンパク質であり、一方、殆どのハイドロコロイドは多糖類である。タンパク質のゼラチンは、しばしばハイドロコロイドに分類されるが、この章では、主に多糖のハイドロコロイドを一般に言うゲル形成材、肥厚剤、水結合剤として討論する。

1. ゲル効果を示すハイドロコロイド

ゲル形成が重要な理由は、ゲル化は3次元の立体構造を形成するからである。ハイドロコロイドゲルは粘弾性があり、それはあたかもグルテンのドウがデベロップした様である。しかしながら相違はある。グルテンによりもたらされる特異的レオロジー性質（粘弾性）は、ハイドロコロイドによりもたらされるものとは異なり、いろいろなハイドロコロイドでできるゲルのレオロジー的性質も互いに異なるものである。ハイドロコロイドによるゲル化（例えばハイドロコロイドによるネットワーク形成）は、それらの長さの全部にわたりポリマー分子間の密接な結

¹ 神戸女子大学, ² 日本穀物科学研究会会長, ³ 神戸女子短期大学

合、あるいはポリマー分子の束を含み、それらは互いに水素結合、あるいは多価カチオン（殆ど常にカルシウムイオンかタンパク質分子の何れか）でアニオン分子と架橋化している。これらの結合は接合部とよばれる。端、あるいは分子の端、あるいは分子の束の端の接合部の外側を伸ばし、もう一つ別のエリア中の他の分子あるいは分子の束と接合部を形成をし、3次元ネットワークをつくり、水を抱え込む（例えばスポンジ状構造を形成して）。ハイドロコロイドによってできるネットワークは知られる限り、天然界では糸状である。グルテンネットワークは、ガスアワをトラップする力を与え、適当なセル構造を与へフィルム/シートおよび糸形成能、いずれももつ。あるハイドロコロイドは膜を作るが、それらは水溶性の膜で、ゲル化の際のネットワーク形成に関与することは知られてない。ハイドロコロイドの糸形成に関与する結合は水素結合であり、カチ

オンの架橋であり、わずかには疎水結合である。グルテンデベロップメントには、共有結合のジスルフィド結合の形成、より弱い二次的相互作用の形成、例えば静電的相互作用、ファンデルワース相互作用、水素結合、疎水結合、および双極子—双極子相互作用が関与する。酸化還元剤の効果は、グルテンデベロップメントの場合には相当なものであるが、巻き込まれるポリマーがタンパク質であるからであろう、しかしハイドロコロイドでは酸化還元試験の効果は知られていない。それはスルフハイドリル基を含まないからである。グルテン形成はまたハイドロコロイドよりあるアニオンの存在に対しずっと感受性が高い。しかしながらいろいろの性質、例えばモジュール、弾性、強さ（力）、脆さ、凝集性、粘着性といったものを有するいろいろなゲルは、異なったハイドロコロイドを形成し、ハイドロコロイドのコンビネーションを作る。伸長性は多少ハイド

表 9.1 グルテンフリー製品に影響するハイドロコロイドによるゲル形成

ハイドロコロイド	ゲル条件
アガーとアガロース	熱溶液の冷却による
アルギン酸塩（アルギン）	酸添加
	カルシウムイオン添加
カップタイプ カラギーナン	カリウムイオン添加
	カップタイプ カゼイン添加
	ローカストビンガム添加
	キサントラン添加
イオタイプ カラギーナン	カルシウム添加
カードラン	温溶液の加熱による
ゲラン	カチオン添加
ローカストビンガム（LBG）	カップタイプ カラギーナン添加
	キサントラン添加
ハイドロキシプロピルセルロース（HPC）	冷溶液の加熱による
ハイドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）	冷溶液の加熱による
メチルセルロース（MC）	冷溶液の加熱による
ローメトキシペクチン（LM-ペクチン）	カルシウムイオン添加
キサントラン	アガロース添加
	カップタイプ カラギーナン添加

表 9.2 ハイドロコロイドによるゲルの特徴

特徴	タイプ
テクスチャ	もろさ、弾力、可塑、ゴム状、固さ
ゲル強度	しっかりする、固い、柔い、どろどろ、広がりやすい、注ぎやすい
離水の程度 (接合ゾーンが形成後も成長し続ける能力の指標)	
可逆性	加熱、冷却、あるいは剪断に対する可逆
	不可逆性

ロコロイドゲルでは考えにくい。

ハイドロコロイドとハイドロコロイドシステム(表9.1)は単にゲル化の別の手段だけではなく、(水系中で)できたゲルの性質(表9.2)はいろいろでありグルテンフリー食品の性質に影響するのである。多糖類ゲルの殆どは熱可逆性である(即ち可溶)。熱可逆性ゲルはドウ中で加熱されたガス泡を保持する十分なネットワークを保持できず、そして適当に開かれたセル(例えばクラム)構造を作る。ほとんどのジャンクゾーン(分岐点)(ゲル)は(引張)力で壊されたあとリフォームはしない。かなり分子は再溶解(一般に加熱による)するが、続いて(普通冷却で)溶液から一部変化する。

如何にハイドロコロイド、およびその3次元ポリマーネットワークを作る力がグルテンフリー食品を作るのに利用されるかははっきりしない。しかし各ハイドロコロイドグループは以下簡単なやり方で、必要なものを選択する目的で示された。デンプンと修飾食品デンプンもゲルを作るが、ハイドロコロイドとしては分類しない。この章では議論しない。

2. ハイドロコロイドの肥厚剤、および水吸収能

すべてのハイドロコロイドは肥厚した水システムとなる。それはゲル化剤として上に述べたリストにすべて含まれ、すべてはある条件下で可溶で、そこではゲル形成は起らない。例えば、アルギン酸ナトリウムは水システムの肥厚材だが、カルシウムイオンあるいは水素イオンを加えるまではゲルを作らない。もしゲルが十分な温度に加熱されるならカルシウム塩は溶ける；アルギン酸カルシウムの熱溶液が冷却されるときにゲルは生成する。また、キサントランあるいはローカストビングムの溶液はそれら自体ではどんな条件下でもゲルを作らないが、組み合わせにすると硬いゲルを作る。更にメチルセルロース(MC)溶液、およびハイドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)溶液は、可逆ゲルを起こすのに加熱せねばならない。最後に十分な条件にしなければ何れもゲルを作らない。

すべてのハイドロコロイドではないが一部を表9.1にリストした。リストに乗っていないいくつかは、それらがゲル形成しない肥厚水系であってもグルテンフリー製品に有用されるかもしれない。このハイドロコロイドには、カルボキシメチルセルロース

(CMC)、グアガム、プロピレングライコールアルギン酸(PGA)がある。

ほとんどのハイドロコロイドは、いろいろな粘度グレードで利用される(粘度グレードとは、ある特別のものが水中に一定濃度で溶ける時に生じる粘度のこと)。いくつかのものにとって、粘度グレード間の違いとは、最も高い粘度グレードとは同一濃度で最も低い粘度グレードの溶液粘度の10,000倍以上の溶液粘度を示すものことである。より高い粘度グレードは増粘した時が目標である。より低い粘度グレードは高粘度のでない高液体濃度が用いられる時が理想的である；その例はハイドロコロイドがフィルム形成、あるいは結合に用いられる時であろう。あるガムのより低粘度グレードは、同じガムのより高粘度グレードよりも硬いゲルを作ることができる。

水系のハイドロコロイドで増粘するものは、異なったレオロジー(流動特性)を示す。多くのものはある程度、shear thinning(ずり流動化)を示す。ずり流動化とは、混合、圧送、咀嚼、嚥下等といった、力を加えると粘度が低下することである。2つのずり流動化のレオロジーがあり；pseudoplasticity(偽塑性)とチキソトロピーである。Pseudoplastic flow(擬塑性流動)は瞬間shear thinning(ずり流動化)であり、例えば力がかかった時、溶液/システムの粘度は瞬間的にかかる力の比率により低下し、瞬間的にその力が一部あるいは全て除去をされると粘度増加し、その結果生じる粘度は残りの力の関数である。チキソトロピーレオロジーを有する溶液/システムは、力が加えられると薄くなり、その力が時間に依存して除去または減少されると厚くなる、すなわち瞬間的ではない。むしろ、1秒から数時間まで変化することがあるタイムラグがある。これらの溶液は休んでいる時、しばしば弱いゲルになり、力がかかりそして除去される時、溶液/システムはゲル→ゾル→ゲル変換し、時に各変換起こす。他の方法で、ハイドロコロイド溶液/システムで互いの効果は違うが、温度、pH、塩の効果でそれらに影響するものがある。

すべてのハイドロコロイドの溶液(1つを除けば、すなわちキサントラン)は、0°Cと100°Cの間、加熱すると薄くなる。MC、HPMC、ハイドロキシプロピルセルロース(HPC)、およびカードラン溶液は

100°C前にゲルに達する。ハイドロコロイドはタンパク質がやるように変性しないが、そこで温度増加で鎖の移動性と立体配座の変化があり、その一方プロセスは可逆的である。塩やpHのハイドロコロイド溶液/システムへの影響について、またいろいろ違いがあり、ナチュラルなハイドロコロイドへの効果よりイオン化したハイドロコロイドへのその効果は大きい。すでに述べたように、pHを低下させるとか、あるいはある種のアニオンハイドロコロイドの溶液にあるカチオンを添加するとゲル化が起こる。

ハイドロコロイドは、溶解の容易さにおいて互いに異なる。すべて水に結合し、水を保持するが、保湿剤として働く能力とは違いがある。あるものは水重量で100倍ほど結合ができる。それらは湿気ある食品の保存に用いられ（特に低脂質ベーカー食品）、水分移動を抑えるのに用いられる。記憶しておかねばならぬことは、生地増粘剤としてのハイドロコロイドの利用は粘り製品にすることであることだ。

3. 特異的ハイドロコロイド

各ハイドロコロイドの性質がグルテンフリー製品仕込み上、いかに価値があるかを考える前に気にしておかねばならぬことは、すべてのハイドロコロイドあるいは与えられたハイドロコロイドの粘性グレードが、粘性化あるいはゲル水溶液/システムに用いられるのではないという事である。それらはしばしばエマルジョン、懸濁液、泡、タンパク質の安定化に用いられ、さらに氷、砂糖結晶化、成長の阻止、離水阻止、カプセル化に用いられるが、加工目的としては更に他の理由で、そこにはすでに述べられた水結合/保持の能力と膜形成する能力が含まれる。ハイドロコロイドはかなりある特異的な機能を与える力に違いがある。アニオンハイドロコロイドは、例えばそれらはネガティブなチャージをもち、タンパク質と相互作用する。相互作用の程度と結果は、特異的ハイドロコロイドと特異的タンパク質の機能で、その等電点pH(pI)値を含む。各ハイドロコロイドは（著者が考えるのに）、グルテンフリー食品の形成に大きな価値のある物質である。以下アルファベット順に示す。

Agar (寒天)

寒天は2つの成分からなるアガロースとアガロペクチンである。アガロースはゲル形成成分である。一般に寒天は100°C、あるいはそれ以上で水にのみ溶けるが、約80°Cで水和し、可溶化したものが利用される。寒天はかなり高価で食品製品には少ししか使われない。

アルギン酸塩 (アルギン)

アルギン酸塩（あるいはアルギン）はアニオン性ポリマーである。それらはアニオンであるが、その中で各モノマーユニットはウロン酸ユニットで（何れもD-マンヌウロン酸かあるいはL-グルロン酸）、そしてウロン酸はカルボキシル基(-COOH)をその構造の一部にもつ。カルボキシル基は遊離酸あるいはある塩中にある。最も一般的な形はナトリウム塩(-COO-Na⁺)のフォームであり、続いてアンモニウム塩(-COO-NH₄⁺)のフォームである。

アルギン酸塩の主要な特徴は食品中の利用に関係があり、カルシウムイオン添加により、ゲル化する力のあることと関係ある。これが行われるのに3つの方法があり：(1)例えば塩化カルシウムのような可溶性カルシウム塩溶液を、例えばアルギン酸ナトリウムのようなアルギン酸塩を含む溶液あるいはそのシステムへ添加する。(2)アルギン酸ナトリウム、あるいはアルギン酸アンモニウム溶液中で、金属イオン封鎖剤を含む酸性溶液をリン酸IIカルシウムあるいは硫酸カルシウムII水和物のような不溶性カルシウム塩懸濁液に添加する。ゆっくりカルシウムイオンが不溶性カルシウム塩から外れ、ゲル化を起こす。(3)ゲル化はアルギン酸塩の不溶カルシウム塩、封鎖剤、次にわずかに溶ける酸を混合したものを加熱、冷却しても生じる。アルギン酸塩ゲルは普通かなり熱安定である。アルギン酸塩溶液のpHを3の値まで落とすか、あるいはそれより低くするとゲル化あるいは沈殿の効果があり、それは酸がいかに添加されたかによっている。アルギン酸塩溶液それ自体は、わずかに偽性プラスチックである。カルシウムイオンの低濃度添加は溶液をチキソトロピックにする。よりカルシウムイオンを加えるとチキソトロピック溶液をパーマネントのゲルに変える。

アニオン性ポリマーとしてアルギン酸塩はタンパ

ク質と相互作用する。アルギン酸プロピグライコール (PGA) 中、50-85% のカルボキシル基がプロピレングライコールでエステル化する。PGA の溶液はチキソトロピックであり、アルギン酸ナトリウムあるいはアルギン酸アンモニウムよりずっと酸、カルシウムイオンに対し低い感受性を示す。プロピレングライコール基は分子にある程度の界面活性を与える (例えば泡一、乳化-安定の性質)。

異なったオリジナルから集めたアルギン酸塩は、異なった構造をもち (2 個のウロン酸の割合がその構造を作る)、そこで異なった性質、例えばゲル形成能とゲル形成タイプを示す。

カルボキシメチルセルロース

カルボキシメチルセルロース (CMC) グループから成るいろいろな製品にはカルボキシメチルエステル基を含み、Na 塩 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{Na}^+$) となるアニオンポリマーである。それらは素早く水和する増粘剤だが、ゲル化剤では無く、水溶性フィルムを作り広範囲で多成分と互換性がある。それらは大豆タンパク質の様なタンパク質と相互作用し、その pI (等電点) 値で可溶性を保ち、一方そこでそれらは沈殿する。それらは良好な水保持能を示す。殆どの CMC 溶液は pseudoplastic (偽塑性) であるが、CMC タイプはチキソトロピック溶液である。

CMC は低カロリー、イースト膨化、小麦なしの焼き物製品に利用とする事が主張された (Glicksman *et al.*, 1972), しかしそれは 1972 年に言われてからは関心がないようだ。もし用いられるならば、それは適当なタイプ (カルボキシメチル基の置換程度、粘度グレード、偽塑性あるいはチキソトロピックタイプ) から選ぶ事が重要であろう。

カラギーナン

カラギーナンと呼ばれるグループ内には非常に多くのものがある。3 種の基本的タイプ、 κ -、 ι -、 λ -タイプカラギーナンが知られている。これら 3 つのタイプは、混合され標準化されている。イオン、例えば K イオンは添加できる。異なった加工方法によって調整できる性質には、水和程度、ゲル強度、タンパク質相互作用、溶液粘度がある。作られる製品の数は殆ど無制限である (1 つの供給源から 100 以上可能)。わずか 3 つ基本タイプがこれである。

κ -タイプと ι -タイプの両カラギーナンはゲルを作り、両方の Na 塩は冷水に溶けるが、しかし冷ミルクにはとけず; それらは熱水、熱ミルクに溶ける。何れの K 塩も冷水に溶けない。K イオンでは κ -タイプのカラギーナンはゲルを作り、それはもろく、離液を示し、冷凍解凍に安定性がない。 ι -タイプカラギーナンはカルシウムイオンでゲルを作り、ソフトで弾力あり、離液を示さず、冷凍解凍に安定である。 λ -タイプのカラギーナンの全ての塩は安定で、その溶液はゲル化しない。 κ -タイプカラギーナンは κ -カゼインおよびローカストビンガムと相乗作用的に相互作用する。 κ -カゼインとの相互作用の結果、それらは濃厚になるか、あるいはゲル乳化製品となる。ローカストビンガムとの相乗的相互作用で堅い、しっかりして、砕けやすい、離液性のゲルを作る。このゲルの性質、堅いとかは、他の成分、例えばグアガムを入れると変化 (柔くなる) なる。アニオンポリマーとしてそれらはいろいろな方法で他のタンパク質と相互作用する。

グルテンフリー製品をヒドロコロイドを用いて (そのうちの 1 つは“カラギーナン” (タイプは不明)) 作る研究の中で、判った事はパン品質は 1% 以上の大きなヒドロコロイド濃度にするると低下することである (Dluzewska *et al.*, 2001)。

カードラン

カードランは少し用いられているが、かなり高価で中性のヒドロコロイドである。冷水に不溶である。カードランの水分散液を加熱するとまず溶ける。その溶液を約 55-65°C にしてから冷やすと熱可逆的なゲルを作る。熱可逆的なゲルを約 80°C 以上に加熱すると、不可逆なゲルになる。より高温にすると次第により強く、さらにより強いゲルを作る。温度変化は濃度で決まる。

ゲラン

ゲラングループを作る製品は市販ではゲランガムのタイプとして知られる。ゲルは 0.05% という低いゲラン濃度でできる; しかし堅いゲルには約 0.2% の濃度が必要である。約 0.05% より低濃度では増粘効果が起こる (これは全ヒドロコロイドでそうであり、例えば濃度がゲル形成に必要以下のとき、それらは増粘水システムとなる)。ゲラン分散

液はガムを溶かすために 75-85°C に加熱せねばならず (水の硬度のため), それはゲル形成の起こる前に必要である。イオンは可溶化の温度を増加する。砂糖はゲル強度を低下する。ゲランには 2 つの一般的タイプがあり, 即ち天然ゲラン (高-アシルタイプ) と低アシル (部分的脱アシル化) タイプで, それらを混ぜると中間タイプができる。天然 (高アシル) タイプは K と Ca イオンをもち熱不可逆的であるが, Na イオンで熱可逆的 (可溶) となる。ゲルはソフトで非常に弾力あり, 脆くない。ゲルは低アシルタイプで作ると堅く, 比弾力性, 脆く, 常に熱可逆的となる。

グアガム

グアガムは legume (豆科の植物) の種子の内胚乳をひいたものである。ガム粉には 75-85% 多糖類 (実際のハイドロコロイド), 5-6% タンパク質, 8-14% 水分, その他成分から成る。多糖は中性の多糖類で, そういふものとしてその溶液はイオンあるいは pH によって影響は小さい。異なったメッシュサイズのを加水し, 異なった粘度を示すものが利用されている。ある一定濃度で全てのハイドロコロイドの中で最も高い粘度を出すものが, 更に寒天, κ-タイプカラギーナン, およびキサントランと相乗作用を示し, その結果さらに高い粘度を作る事ができる。

グルテンフリーパンで, グアガムは水分の吸収材料として研究されたが, 他のガラクトマンナンには劣る事が判った (Jud and Bruemmer, 1990)。グルテンフリーパンをポテトデンプンあるいはまた米粉, グアガム, 他の成分でつくる事が求められた (Chatelard, 1998)。グルテンフリーパンをいろいろなハイドロコロイド (その 1 つはグアガム) で作る研究から判る事は, パン品質がハイドロコロイド濃度を 1% 以上にすると低下することである (Dluzewska, 2001)。

アラビアガム

ハイドロコロイドの中でアラビアガムはユニークな性質をもっている。これらのユニークな性質のうち 2 つとは, 高濃度でも低い粘度をもつことと, アラビアガム溶液のレオロジーは広い濃度下でずり流動レオロジーではない点である。

適当な粘度を与えるためには高濃度が必要であるため, それは増粘剤としては使えない。しかしながら適当な量 (表面方法論の応答で決めると) のアラビアガムは, グルテンフリー, ポケットタイプフラットパンの仕込みに用いられると良い特性が得られた; より多くするとより粘着性製品が得られる (Toufeili, 1994)。アラビアガムの性質の真似したような修正食品デンプン製品は市販されている。これらのものは, 一部解重合化したデンプン 1-オクチネルサクシネートエステルである。

ハイドロキシプロピルセルロース

ハイドロコロイドのこのグループ内の製品, メチルセルロース (MC), ハイドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC) は, 冷水に溶け, 熱水には溶けない。3 タイプの製品の溶液を加熱する時, ある温度域で変化が起こる。それはそこに使われるその製品, システムの機能である。MC と HPMC 溶液は, 温度がこの温度域に達した, および超した時, ゲル化する。ハイドロキシプロピルセルロース (HPC) は普通その溶液に達した時 (例えば不溶化) 沈殿する。その食品応用には限界があるが, 泡を安定化し発泡食品に用いられる。

ハイドロキシプロピルメチルセルロース

ハイドロコロイドのこのグループの製品はしばしばグルテンフリー食品の調製の際に材料として研究された。ハイドロキシプロピルメチルセルロース (HPMCs) は, 冷水にとけ, 熱ゲル化に可逆的であり, 例えば可溶性ゲルは加熱して転換温度以上の温度に加熱するとゲルになり, ゲルは冷却すると溶液にもどる。それらの溶液は偽プラスチックレオロジーを示す。それらはある界面活性を示し, さらにそれらは泡フィルムを作る事ができる。

HPMCs の利用が低カロリー, イースト-膨張, 小麦粉フリー焼き物製品に請求された (Glicksman *et al.*, 1972)。グルテンフリードウの熱変換が HPMCs で影響される事が研究された (Kobylanski *et al.*, 2004)。米粉, 卵とミルクタンパク質, キサントラン, HPMCs を含む仕込みは, “グルテンに似た, デンプン区分と二重連続マトリックス” を作った (Ahlborn *et al.*, 2005)。表面方法論の反応を用い, 最大の 2.2% HPMC と 79% 小麦デンプンを含む仕

込みが至上のものと同定されたが、しかし小麦デンプンにはグルテンなしが必要というわけではない。できたもののクラムの堅さが7日間の貯蔵で増えるに連れて、クラストの堅さ、クラムの水分は減った (McCarthy *et al.*, 2005)。トウモロコシデンプンと、キサントラン HPMC のコンビネーションでグルテンフリーパンを調製したものができた (Huang *et al.*, 2006)。

コンニャクグルコマンナン

コンニャクグルコマンナンで調製した粒子は素早く水を吸収し、水中での重量は、純度にもよるが200倍まで水を吸収する。グルコマンナンは粘性と、pseudoplastic (偽塑性) を示す。他のガム質の様に、水和の間、温度、剪断 (shear) 程度の増加は、完全に粘度/水和に達するまで必要時間が低下する。

熱的可逆ゲルがコンニャクグルコマンナンとκ-カラギーナンあるいはキサントランのコンビネーション熱溶液の冷却で生じる。コンニャクグルコマンナンはκ-カラギーナンとの相乗効果がローカストビンガムの約2倍効果的であった。コンニャクグルコマンナン-κ-カラギーナンのコンビネーションは、強く、粘弾性ある熱可逆的ゲルであり、そのテクスチュアは2つのヒドロコロイドの比率と全体の濃度を変えることで変化させることができる。このゲルは純粋なκ-タイプカラギーナングル以上熱安定である。

キサントランとコンニャクグルコマンナンのコンビネーションは粘性溶液となり、それは両方とも同じ全濃度で単一で用より3倍粘度が上がる。コンニャクグルコマンナンもキサントランもそれだけではゲルは作らないが、2つのガム (最大比率で) ブレンドのホット (85°C) 溶液は粘弾性ある強い熱可逆ゲルを冷却すると作る。コンニャクグルコマンナン-κ-カラギーナングル同様に、熱安定ゲルがコンニャクグルコマンナン-キサントラン混合物をより高い温度に加熱すると熱安定ゲルを作る。再び、コンニャクグルコマンナンは、約2倍ほどローカストビンガムよりもキサントランで相乗効果がある。

コンニャクグルコマンナンはまた、デンプン、修飾デンプンとも相互作用あり、粘度を増加する。天然のコンニャクグルコマンナン分子上のアセチル

基は、それら自身の会合とゲル形成をおさえる。しかしながら天然ガムは脱エステル化され、熱的には安定なゲルをつくる。伝統的にアセチル基をカルシウムヒドロオキシド (ライム=石灰) で処理して外す。しかしながら或る食品グレードでは例えば K_2CO_3 のような弱塩基でコンニャクグルコマンナン分散液の pH を上げて必要な pH にして用いている。分散液の加熱は脱エステル化に効果がある。脱アセチル化したガム溶液の冷却は、レトルトでさえ可溶化しない温度のボイルに耐えるゲルを作る。ゲルは強く、多くは粘弾性である。コンニャクグルコマンナンは塩に感受性はない。加熱に安定、柔軟、高一強度、保護膜、およびフィルムとなる。グルテンフリーパンにキサントラン-コンニャクグルコマンナンコンビネーションを用いるところみは、小麦粉パンの品質を真似た面ではうまくいっていない (Moore *et al.*, 2004)。

ローカストビンとタラガム

ローカストビンガム (LBG) はカロブガムとも知られ、構造はグアガムに似ている。グアガムのように、まめ科の種子の内胚乳から作る粉である。2つのガムはしかしながら異なった重要な性質をもつ。殆どのヒドロコロイドの分散液は室温の水に分散後、加熱し冷却すると水を素早く吸水して、より粘度のある溶液をつくるのだが；しかし LBG だけはすでに室温水に僅かに溶ける。懸濁液を約 85°C に加熱することが良好な可溶液には必要である。もう一つの違いは、LBG 溶液がそれ自体ゲルではなく、寒天、κ-カラギーナン、キサントランとの組み合わせた熱溶液がゲル温度以下になった時にゲルになるのである。グルテンフリーパンを作る研究では、いろいろなヒドロコロイド (そのうちの1つは LBG) を使う時、ヒドロコロイド濃度が1%以上ではパン品質の低下する事がわかった (Chatelard, 1998)。タラガムは、グアやローカストビンガムにその性質がそれらの間で多少似ている。報告されている事は、グルテンフリーパンの製造では、“カロブ粉とタラ粉の混合 (3:1) でしかも粒子サイズが 75-100 μm では良好な多孔質形成ができ、クラムの性質の良い、しかも味への如何なる悪い効果もない” (Jud and Bruemmer, 1990)。

メチルセルロース

真のメチルセルロース (MC) 製品は、HPMC のようにメチルおよびヒドロキシプロピルエーテル両グループをもつものと違いメチルエーテルグループだけをもつが、しかし MC と HPMC の両方はしばしば互いに区分されずに共にメチルセルロース製品として一纏めに扱われる。MC 製品の性質は HPMC 製品のそれによく似ている。報告されているものには、未糊化米粉、未糊化コーンスターチ、コーンフラワー、メチルセルロース、卵アルブミン、アラビアガムの仕込みを表面利用法のやり方で最適化し、官能的にも受け入れられるグルテンフリー、ポケットタイプフラットパンにしたものがある (Toufeili *et al.*, 1994)。

ペクチン

ペクチン製品の仲間はいろいろなハイドロコロイドであり、その全ては D- ガラクチュロン酸の Na 塩であり、塩基性でビルデングブロックされている。全ては数 % のウロン酸ユニットがメチルエステルの形 (-COOCH₃) で含まれている；そこで全てのペクチン調製品は多少アニオンであり、そのアニオン程度はいろいろである。ペクチンの種類はいろいろある。多分、グルテンフリー食品の中で最も興味深いのは低メトキシペクチンである (LM pectins)。LM ペクチン溶液は、カルシウムイオンがそこに加えられるときにアルギン酸溶液のゲル同様にゲル化する。LM ペクチンのある特異的なタイプは、-COO-Na⁺, -COOH₃, および -CONH₂ グループを含むアミド化した LM ペクチンである。LM ペクチンのアミド化したものは、従来の LM ペクチンよりもカルシウムイオンに受容性が高い。ポリアニオンとして、適当なタイプのペクチンはあるタンパク質を加熱変性、あるいは等電点沈殿から安定化する。ミルクベース製品の pH を低下させる際、適当なペクチン調製物によってミルクタンパク質の安定化は、その 1 つの例である。

キサントラン

キサントランは市販的にはキサントランガムとして知られ、高粘度、pseudoplastic (偽塑性) 溶液を作り、温度、pH あるいは塩濃度の変化で影響を受けない。キサントランは非ゲルハイドロコロイドであり、しか

シアガロース、κ- タイプカラギーナン、コンニャクグルコマンナンあるいは LBG と混合するとゲル化する。LBG とのゲル形成はかなり弾力ある。唯一の供給源から、少なくとも 10 の異なったカテゴリーがキサントランにはあり、利用されている。これらには、異なった粒子サイズ、異なった粘度グレード、簡単に分散するタイプ、素早く加水するタイプ、加水の遅れるタイプ、pseudoplastic (偽塑性) の低下したタイプ、さらに他のタイプが含まれる。各製造者のキサントランは類似しているが、しかしお互いわずか違っておりそれはそれら製造に用いた生物の種が違い、生長条件が異なるためである。

グルテンフリーパンはポテトデンプンあるいはまた米粉 + キサントランと他原料で作ったものが申請された (Chatelard 1998)。グルテンフリー製品を作る研究で判った事は、ハイドロコロイド (そのうちの 1 つがキサントラン) を用いる時、パン品質はハイドロコロイド濃度を 1% 以上にすると低下する事である (Dluzewska *et al.*, 2001)。キサントランとキサントラン + コンニャクグルコマンナンの両方を、コーンスターチ、玄米、大豆、ソバ粉とともにグルテンフリーパンを作る時、その製品は貯蔵 2 日後にはもろくなる (Kibylanski *et al.*, 2004)。グルテンフリーパンの場合、十分なシェルフライフには連続タンパク質相が必要であると結論された。米粉、卵と牛乳タンパク質、キサントラン、HPMC を含む仕込みは、“グルテンに似て、デンプン区分との 2 重マトリックス” をつくと報告された (Ahlborn *et al.*, 2005)。グルテンフリーパンで、タンパク質のネットワークを作るトランスグルタミナーゼの効能を調べる研究の仕込みにはキサントランが含まれる (Moore *et al.*, 2006)。コーンスターチ、キサントラン、HPMC のコンビネーションで調製するグルテンフリーパンが求められた (Huang *et al.*, 2006)。

結論

今日まで、ハイドロコロイドはグルテンフリーベーカリー製品の生産にとり、唯一の限られ約束されたものであった。しかしながら殆どのハイドロコロイドはいろいろな製品に利用されており (時には非常に多くのものに)、そのうちの殆どは同一の基本的名前である。各製品は特異的な性質を有し、特別の製品には特別の機能を与えている。異なったタ

イブのものは互いに他の物とは非常に異なっている；そこでこの時、ヒドロコロイド製品は特にグルテンフリー製品にとって特別にデザインされるものではないが、重要なことは、もっとも密接に品質と必要な加工の属性を提供するタイプを選び、あるいはタイプの組み合わせを選ぶ事である。これはまた、食品製品調製時に用いられているヒドロコロイドのコンビネーションの応用である。

この理由のため、完全な徹底したグルテンフリー製品の調製時のヒドロコロイドの効果の研究は多分まだ完了していない。ヒドロコロイドの可能性の評価のために、適当なヒドロコロイド、あるいはヒドロコロイド混合物は、他の成分とともに、例えばカルシウムイオンの様なものと、必要ならば好ましい必要な属性を得るためにいつか評価される必要がある。

References

- Ahlborn, G. J., Pike, O. A., Hendrix, S. B., Hess, W. H., and Huber, C. S.: (2005). *Cereal Chem.* **82**: 328-335.
- BeMiller, J. N.: (2007). *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists*, 2nd edn. St. Paul, Minnesota: AACC International.
- Chatelard, P.: (1998). FR Patent 2765076 A1; *Chem Abstr.* **130**: 196095 (1999).
- Dluzewska, E., Marciniak, K., and Dojczew, D.: (2001). *Zywnosc* **8**: 57-67; *Chem Abstr.* **135**: 166234 (2001).
- Dumitriu, S., ed.: (1998). *Polysaccharides*. New York: Marcel Dekker.
- Glicksman, M., Farkas, E. H., and Carter, S.: (1972). US Patent 3,676,150; *Chem Abstr.* **77**: 138565 (1972).
- Hoeffler, A. C.: (2004). *Hydrocolloids*. St. Paul, Minnesota: American Association of Cereal Chemists.
- Huang, W., Yang, X., and Li, X.: (2006). CN Patent 1751580; *Chem. Abstr.* **144**: 449805 (2006).
- Imeson, A., ed.: (1997). *Thickening and Gelling Agents for Food*, 2nd edn. London: Blackie Academic and Professional.
- Jud, B. and Bruemmer, J. M.: (1990). *Getreide Mehl Brot* **44**: 178-183.
- Kobylanski, J. R., Perez, O. E., and Pilosof, A. M. R.: (2004). *Thermochim. Acta* **411**: 81-89.
- McCarthy, D. F., Gallagher, E., Gormley, T. R., Schober, T. J., and Arendt, E. K.: (2005). *Cereal Chem.* **82**: 609-615.
- Moore, M. M., Schober, T. J., Dockery, P., and Arendt, E. K.: (2004). *Cereal Chem.* **81**: 567-575.
- Moore, M. M., Heinbokel, M., Dockery, P., Ulmer, H. M., and Arendt, E. K.: (2006). *Cereal Chem.* **83**: 28-36.
- Phillips, G. O. and Williams, P. A., eds: (2000). *Handbook of Hydrocolloids*. Boca Raton, Florida; CRC Press.
- Stephen, A. M., ed.: (1995). *Food Polysaccharides and Their Applications*. New York: Marcel Dekker.
- Toufeili, I., Dagher, S., Shadarevian, S., Noureddine, A., Arakibi, M., and Farran, M. T.: (1994). *Cereal Chem.* **71**: 594-601.
- Walter, R. H., ed.: (1998). *Polysaccharide Association Structures in Food*. New York: Marcel Dekker.
- Whistler, R. L. and BeMiller, J. N., eds: (1993). *Industrial Gums*, 3rd edn. San Diego, CA: Academic Press.